

N° d'ordre : 50.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

H. LE CORVAISIER

1^{re} Thèse. — LA MINÉRALISATION DES AMIDONS, SON ACTION SUR
LA LIQUÉFACTION ET L'HYDROLYSE DES EMPOIS
PAR LA DIASTASE DU MALT.

2^e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

25 MARS 1939

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. JAVILLIER... *Président.*

E. DARMOIS...
AUBEL.....

Examineurs.

RENNES
SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRETAGNE

1939

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

H. LE CORVAISIER

1^{re} Thèse. — LA MINÉRALISATION DES AMIDONS, SON ACTION SUR
LA LIQUÉFACTION ET L'HYDROLYSE DES EMPOIS
PAR LA DIASTASE DU MALT.

2^e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. JAVILLIER... *Président.*
E. DARMOIS.. { *Examineurs.*
AUBEL..... {

RENNES
SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRETAGNE

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

H. LEBESGUE.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
BLAISE.

DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND.

ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL.... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jean PERRIN.... T Chimie physique.
E. CARTAN.... T Géométrie supérieure.
A. COTTON.... T Recherches physiques.
J. DRACH.... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles PÉREZ... T Zoologie.
M. GUICHARD.... T Analyse et mesures chimiques.
Paul MONTEL.... T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
L. BLARINGHEM.. T Botanique.
G. JULIA.... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
C. MAUGUIN.... T Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY. T Pétrographie.
H. BÉNARD.... T Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY.... T Application de l'analyse à la Géométrie.
L. LUTAUD.... T Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH... T Physique.
G. BRUHAT.... T Physique théorique et physique céleste.
E. DARMOIS.... T Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE.... T Physique Générale et Radioactivité.
A. DUFOUR.... T Physique (P. C. B.).
L. DUNOYER.... T Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND T Botanique.
M. JAVILLIER.... T Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY.... T Physiologie comparée.
F. PICARD.... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.... T Géologie.
P. PASCAL.... T Chimie générale.
M. FRÉCHET.... T Calcul différentiel et Calcul intégral.
E. ESCLANGON... T Astronomie.
M^{me} RAMART-LUCAS.
H. BÉGHIN.... T Mécanique physique et expérimentale.

FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.... Physique (P. C. B.).
De BROGLIE.... T Théories physiques.
CHRÉTIEN.... Optique appliquée.
P. JOB.... Chimie générale.
LABROUSTE.... Physique du Globe.
PRENANT.... T Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.... Mécanique physique et expérimentale.
COMBES.... T Physiologie végétale.
GARNIER.... T Mathématiques générales.
PÉRÈS.... Mécanique théorique des fluides.
HACKSPILL.... Chimie (P. C. B.).
LAUGIER.... T Physiologie générale.
TOUSSAINT.... Technique Aéronautique.
M. CURIE.... Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD.... T Hautes températures.
CHAZY.... T Mécanique rationnelle.
GAULT.... Chimie (P. C. B.).
CROZE.... Recherches physiques.
DUPONT.... T Théories chimiques.
LANQUINE.... T Géologie structurale et Géologie appliquée.
VALIRON.... Mathématiques générales.
BARRABÉ.... Géologie structurale et géologie appliquée.
MILLOT.... Biologie animale (P. C. B.).
F. PERRIN.... Théories physiques.
VAVON.... Chimie organique.
G. DARMOIS.... Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
CHATTON.... T Biologie maritime.
AUBEL.... Chimie biologique.
Jacques BOURCART
M^{me} JOLIOT-CURIE
PLANTEFOL.... Géographie physique et Géologie dynamique.
Physique générale et Radioactivité.
CABANNES.... Biologie végétale (P. C. B.).
Enseignement de Physique.
GRASSÉ.... Biologie animale (P. C. B.).
PRÉVOST.... Chimie (P. C. B.).
BOULIGAND.... Mathématiques.

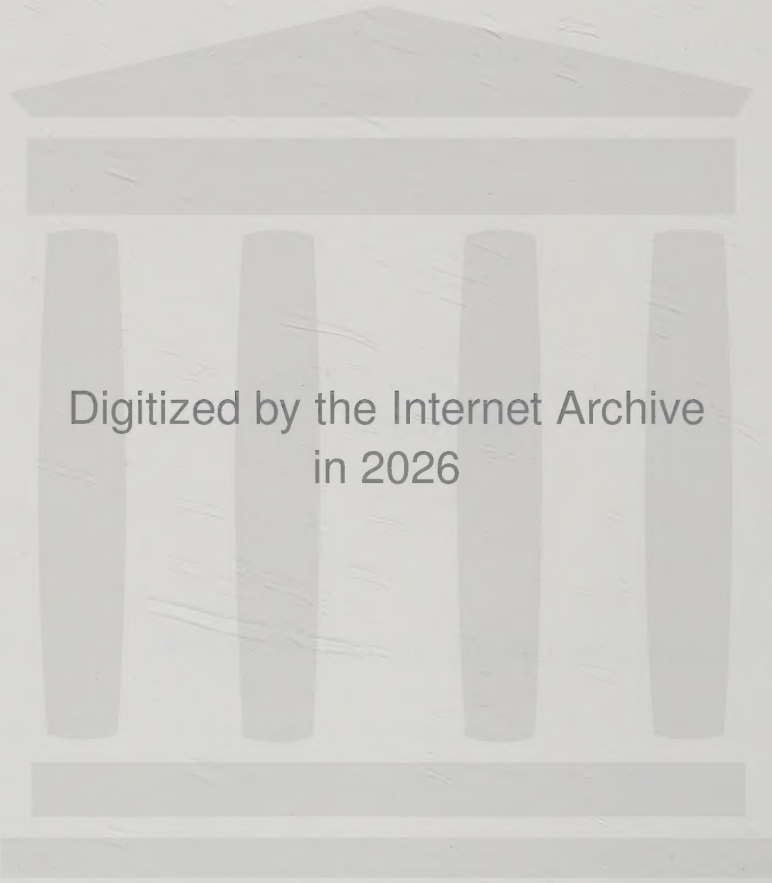
Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. JAVILLIER,
Membre de l'Institut.
Président du jury de ma thèse.

A la mémoire de mon Maître,
A. FERNBACH

A MESSIEURS CHARLES ET ADOLPHE GRAFF.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

La minéralisation des amidons,
son action sur la liquéfaction et l'hydrolyse
des empois par la diastase du malt

PAR

H. LE CORVAISIER

Licencié ès-Sciences, Ingénieur-Chimiste de l'Université de Rennes.

RENNES
IMPRIMERIE OBERTHUR

—
1939

AVANT-PROPOS

M. le Professeur JAVILLIER a bien voulu prendre ce travail en considération et me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse, qu'il trouve ici l'hommage de mes sentiments respectueux et de mes sincères remerciements.

Mon regretté Maître A. FERNBACH, m'avait donné des conseils pour faire ce travail; je tiens ici à saluer respectueusement sa mémoire.

Je remercie MM. les Professeurs DARMOIS et AUBEL qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury.

Ce travail n'a pu être mené à bonne fin que grâce à l'appui de MM. GRAFF, ils m'ont toujours soutenu dans mes recherches avec beaucoup de bienveillance et ont mis à ma disposition tout le matériel désirable; je suis heureux de leur exprimer ici ma reconnaissance.

Je n'oublie pas non plus mes anciens professeurs de la Faculté des Sciences de Rennes à qui je dois ma formation d'ingénieur-chimiste et qui m'ont encouragé à poursuivre ces travaux. M. LESAGE, professeur honoraire de botanique, a dès l'abord attiré mon attention sur l'intérêt de ces études. Je tiens à remercier également mes camarades de la Faculté des Sciences, MM. GRILLET, assistant, et SCHMITT, chef de travaux.

M. DUVIVIER, chimiste au laboratoire de la Brasserie Graff Frères de Rennes, m'a apporté une aide efficace dans toutes les expériences réalisées.

INTRODUCTION

La fabrication de la bière basée sur la transformation de l'amidon et sur la fermentation des produits sucrés obtenus n'eut longtemps pour guide que la tradition et les connaissances acquises par la pratique. Au cours du siècle dernier, la découverte des actions diastasiques et les travaux de Pasteur ont amené peu à peu dans cette industrie des perfectionnements importants. On devient de plus en plus maître de la fabrication grâce à l'étude raisonnée des phénomènes et des conclusions qu'on peut tirer de leurs observations; la réussite est de plus en plus favorisée par un matériel s'améliorant continuellement.

Une question qui m'a toujours intéressé et qui a motivé ce travail est celle de l'étude de la minéralisation des amidons et celle de l'influence de cette minéralisation dans l'hydrolyse diastasique de l'amidon par la diastase du malt. Ce sont les observations mêmes que j'ai faites dans la pratique industrielle qui m'ont conduit à faire les recherches scientifiques dont cette thèse fait état.

Un nombre considérable de travaux ont été publiés sur la nature de l'amidon, sa minéralisation et sur son hydrolyse par la diastase.

La nature physicochimique de l'amidon a fait l'objet d'études critiques de M. SCHÖEN (1), reprises et discutées par CATOIRE (2), élève de MALFITANO, et par SUTRA (3).

L'amidon se trouve dans presque toutes les parties des plantes où il constitue la forme de réserve des glucides. On le trouve surtout dans les graines et dans les tubercules.

Les leucoplastes y jouent le rôle de condensateurs de sucres à petites molécules; c'est avec les sucres les plus simples que l'amylogène est la plus rapide (fécule) (4).

L'amidon est produit à partir du saccharose, résultant de la fonction chlorophyllienne. Les produits intermédiaires entre le saccharose et les glucides, donnant naissance à l'amidon dans

les organes de réserve, diffèrent suivant qu'il s'agit des céréales ou de la fécule : on a du lévulosane dans le cas du maïs (5); le saccharose reste à l'état de saccharose dans le cas de la fécule (6). Quand apparaît brusquement l'amidon dans l'organe de réserve, on a toujours dans la plante une quantité plus ou moins importante de sucre réducteur qui est presque toujours du glucose. Pour presque tous les auteurs (7), c'est ce sucre qui, chez toutes les espèces, se transforme directement en amidon.

Morphologiquement l'amidon doit être considéré comme une substance nettement hétérogène. Les grains d'amidon présentent des aspects très variés et caractéristiques de leur espèce. En plus de cette forme caractéristique, il y a des amidons à l'état simple et des amidons à l'état composé; pour les premiers le granule est composé d'un seul grain possédant un seul hile; pour les seconds les granules sont composés de plusieurs grains et portent plusieurs hiles. Pour MAIGE (8) l'état simple ou composé de l'amidon provient du taux de sucre se trouvant dans la cellule; cet état n'est nullement spécifique de l'espèce de l'amidon.

Observés en lumière polarisée les granules d'amidon ont une apparence de structure cristalline. En effet, ils montrent leur action sur cette lumière en présentant à l'examen microscopique, au moment de l'extinction, des croix noires dans des granules brillants. Ces croix sont plus ou moins nettes suivant l'orientation du granule et leur centre est toujours à l'emplacement du hile (9).

Cet aspect cristallin a été mis récemment en évidence par l'étude des spectres de diffraction des rayons X (10). Il résulte de ces travaux qu'il n'y a pratiquement pas de différence dans l'étude de ces spectres entre les diverses espèces d'amidon.

La densité des amidons a été étudiée par FLUCKIGER (11). Pour lui, la fécule de pomme de terre a une densité qui varie entre 1,500 et 1,503. Pour d'autres références voir M. SAMEC (12). Cette densité varie suivant l'espèce de l'amidon.

Les températures de gélification de l'amidon ont été étudiées par de nombreux auteurs; on peut consulter M. SCHÖEN (1) et M. SAMEC (12). Il résulte de ces travaux que ces températures varient d'une espèce d'amidon à l'autre. Mais la chose capitale

c'est que les petits granules s'empèsent plus difficilement que les gros et cela pour une espèce d'amidon déterminée. Par ailleurs, le pH et les électrolytes ont une influence sur la température d'empesage (SAMEC, 12). Enfin ces températures peuvent varier dans de très grandes limites pour une même espèce d'amidon. DOX et ROARK (13) ont trouvé que cette température a varié de 64 à 71° pour treize échantillons d'amidon de maïs.

On voit jusqu'ici qu'en considérant d'abord le côté botanique de la question il n'y a aucun rapport entre les propriétés des amidons, très légèrement différentes d'une part, et leur classification d'autre part; la forme seule des granules est spécifique de l'espèce. Ensuite, après examen rapide de la littérature au sujet des caractères physiques des amidons, il ressort que l'espèce n'a pas une importance primordiale dans ces différences. J'ai repris cette question et je montrerai dans le courant du travail à quelles conclusions je suis arrivé.

Il résulte des travaux chimiques sur l'amidon que c'est un polyholoside complexe de formule voisine de $(C^6H^{10}O^5)^n$. Il se dédouble en maltose dans l'hydrolyse diastasique et en glucose dans l'hydrolyse par les acides minéraux. Je dois faire remarquer ici que A. FERNBACH et SCHÖEN (14) ont trouvé aussi formation de maltose dans l'hydrolyse acide très ménagée. L'amidon peut alors être considéré comme un glucosane ou comme un maltosane. En solution, on ne connaît l'amidon qu'à l'état colloïdal; son poids moléculaire n'a jamais été défini.

On sait depuis longtemps que l'amidon contient des cendres, par conséquent il n'est pas uniquement un glucide. Déjà PAYEN et PERSOZ (15) et V. A. JACQUELAIN (16) l'avaient montré. En ce qui concerne l'acide phosphorique, c'est à A. FERNBACH (17) qu'on doit les observations les plus intéressantes. Il a montré dans l'étude de la fécule de pomme de terre que ce sont les petits granules qui contiennent le plus de phosphore.

J. L. L. ZWINKKER (18) considère qu'il y a des amidons à formation potassique : fécule, et des amidons à formation calcique : blé.

YUKUHIKO NAKAMURA (19) a obtenu dans des études physicochimiques des résultats détaillés sur la minéralisation de divers amidons.

H. LE CORVAISIER (20) a déjà confirmé les travaux de Fernbach au sujet de la différence de minéralisation entre gros et petits granules dans les amidons de maïs et de blé.

C'est à H. TRYLLER (21) que l'on doit les résultats les plus détaillés sur la présence et la composition des matières minérales contenues dans le grain de fécule. Il a montré surtout que la nature chimique de l'eau utilisée dans la préparation de l'amidon avait une grande influence sur la minéralisation de l'amidon obtenu; ainsi un lot de fécule préparé avec de l'eau distillée contient 0,010 % de chaux et 0,070 de potasse, tandis qu'un autre lot préparé avec de l'eau ordinaire contient 0,095 % de chaux et 0,009 % de potasse; la proportion des anions n'ayant sensiblement pas varié d'un lot à l'autre, il y a eu échange des deux métaux.

G. ANDRÉ (22) a déplacé par l'eau des substances solubles minérales contenues dans le plasma des tubercules de pomme de terre.

La minéralisation des céréales est presque indispensable à étudier quand on veut connaître celle des amidons en dérivant. Les travaux sur la question des céréales sont assez nombreux je ne les citerai que pour mémoire.

Les céréales ont été étudiées par H. VAN LAER (23), V. HERVIAUX et SARRAZIN (24) et M^{lle} GAROLA (25), qui ont traité de la minéralisation de l'orge. G. ANDRÉ (26) traite de la minéralisation des céréales en général dans son manuel, etc.

W. PROPSTING (27) a trouvé que les doses croissantes de calcium et de magnésium conduisaient à l'obtention d'une plus grande proportion de petits granules, tandis que les doses croissantes de potasse amènent une plus grande formation de gros granules. En agriculture il est admis généralement que la potasse est indispensable à l'élaboration de l'amidon (27 bis).

Je me suis attaché à étendre cette étude de la minéralisation des gros et des petits granules à différents amidons après avoir fait cette étude sur les céréales dont ils dérivent. A cet effet j'ai été amené à préparer des amidons qu'on ne trouve pas commercialement, en particulier l'amidon d'orge et l'amidon d'avoine. J'ai fait aussi une étude de minéralisation détaillée pour diverses espèces d'amidons commerciaux : fécule, riz, maïs, etc.

J'ai cherché d'abord l'influence de cette minéralisation sur certaines propriétés physiques des amidons. J'avais déjà montré (96) l'influence de la quantité d'électrolytes d'un riz sur sa température de gélification.

J'ai étudié l'influence de la minéralisation sur la liquéfaction de l'amidon par la diastase.

J'ai étudié ensuite l'influence de cette minéralisation dans l'hydrolyse de l'amidon par la diastase du malt. J'ai été appelé à revoir l'influence du pH que j'ai trouvé être la conséquence directe de cette minéralisation. J'y ai joint l'étude systématique de l'influence de la température pour tous les amidons dont j'avais étudié la minéralisation et en particulier pour les gros et petits granules d'une même espèce d'amidon ; ainsi j'ai étudié en même temps l'influence de l'espèce de l'amidon dans l'hydrolyse.

Enfin mes conclusions sur ces travaux m'ont conduit à parler de la question si discutée à l'heure actuelle de l'homogénéité de l'amidon en général ; j'ai dit aussi un mot sur la texture du granule d'amidon, en particulier sur la liaison possible entre les électrolytes et la partie glucidique de l'amidon.

Il me faut situer ces travaux parmi les connaissances actuelles.

a) Influence de l'espèce de l'amidon sur l'hydrolyse.

J.-S. FORD, et J.-M. GUTHRIE (28), étudiant les amidons de diverses natures, concluent à l'identité des produits de leur hydrolyse.

E. ROUX (29) a conclu également à l'identité des produits de l'hydrolyse de divers amidons.

BLUMENDAHL (30) ayant montré des différences dans les caractères physiques d'amidons d'origines diverses n'en a trouvé aucune décelable chimiquement par dosage de C et H.

J.-O. SULLIVAN (31) a trouvé dans l'hydrolyse à 65° des différences dans la quantité de maltose formé suivant l'espèce de l'amidon.

M. PAULETIG (32) a trouvé de petites différences. Pour lui c'est l'amidon d'orge et la fécule de pomme de terre qui s'hydrolysent le plus rapidement ; les amidons de blé et de riz moins vite. Il faut dire que ces derniers auteurs n'ont pas fait intervenir la notion du pH.

H.-C. SHERMANN, E. WALKER et M. CALDWELL (33) ont montré que la fécule de pomme de terre s'hydrolyse plus rapidement que les autres amidons. Ils ont trouvé que la matière grasse contenue dans l'amidon peut influencer la vitesse de l'hydrolyse.

Pour présenter la bibliographie de l'influence de la température, de la minéralisation et du pH dans l'hydrolyse de l'amidon, je commencerai par l'influence de la température seule. Lorsque, historiquement, la réaction du milieu interviendra dans cette étude, après quelques références sur l'influence de la minéralisation dans l'hydrolyse, j'exposerai la question de l'hydrolyse en fonction du pH et de la température.

b) Influence de la température sur l'hydrolyse.

KJELDAHL (34) a obtenu les résultats suivants : l'action de l'amylose est très lente à 0°; à 30° la saccharification commence et l'activité augmente très rapidement jusqu'à 60°. Au-dessus de 60° la production de maltose diminue et au-dessus de 70° la quantité de maltose produite est faible.

CORNÉLIUS O'SULLIVAN (35) et J. EFFRONT (36) donnent pour le rapport maltose, en grammes pour cent de l'amidon, les résultats suivants pour l'hydrolyse de la fécule de pomme de terre suivant les températures.

	C. O'SULLIVAN	EFFRONT
62°.....	67,85	71
65°.....	51,72	69,5
68-70°.....	34,54	44
72°.....	17,40	25

A.-T. BROWN et MORRIS (37) concluent aussi à la formation d'une plus grande quantité de sucre pour une même température que le premier auteur cité.

En faisant intervenir la notion de coloration de l'amidon par l'iode, W. SCHULTZE (38) avait obtenu dès 1878 les résultats suivants :

Température.....	60°	63°	65°	72°5
Temps pour la disparition de la coloration à l'iode	18 h. 30	11 h. 30	5 h. 30	0 h. 20
Maltose pour cent de l'extrait	77,3	72,5	67,5	57,9

BROWN et HÉRON (39), à ce sujet, montrent que le moment où disparaît la coloration par l'iode correspond à la production d'une quantité de sucre variable et d'autant plus faible que la température est plus élevée. D'après ces auteurs, le temps au bout duquel on n'a plus de coloration à l'iode varie peu avec la température.

Des études semblables ont été faites par H. POTTEVIN (40) qui a trouvé des résultats analogues.

Il y a dans tous ces résultats des différences notables dans les produits de l'hydrolyse de l'amidon à la même température. Il est vrai que ces auteurs, comme je l'ai dit, n'ont pas tenu compte de la réaction du milieu; de plus, il semble qu'ils n'aient pas précisé suffisamment la quantité de diastase employée, qui variait certainement d'un auteur à un autre.

Cette quantité de diastase est un facteur d'hydrolyse qui est très important. Dès 1906, A. FERNBACH et WOLFF (41) ont trouvé que sans aucune neutralisation du milieu, en employant une forte proportion de diastase et en prolongeant l'action de la chaleur, les quantités de maltose formées représentent la presque totalité de l'amidon transformé.

S. PRONIN (42) est arrivé au même résultat en employant des doses croissantes de diastase.

c) Influence de la minéralisation sur l'hydrolyse.

L'influence de la minéralisation proprement dite a été défendue par M. SAMEC (43). Il admet en effet que l'amidon est formé de micelles dans lesquelles il suppose que les amylophosphates jouent un rôle essentiel.

La solubilisation de ces complexes colloïdaux ou leur dégradation dépendrait de la nature des cations (SWINKKER) (18).

MALFITANO et ses collaborateurs (44) attribuent aussi une grosse importance à la minéralisation de l'amidon dans l'édification de ces micelles colloïdales et aussi dans leur dégradation. Pour eux la vitesse de liquéfaction de l'amidon varie suivant la valence des cations liés aux complexes micellaires.

LISBONNE (45) s'attachant à l'étude de la réaction amphotère des amidons, en a montré l'importance dans la marche de

l'hydrolyse du complexe amidon-diastrase. Il a montré alors le rôle primordial du pH et a prouvé que la présence de phosphates n'est pas indispensable, à condition qu'il y ait d'autres électrolytes, en particulier des chlorures.

J.-S. FORD et J.-M. GUTHRIE (46) ont étudié l'influence des acides aminés sur l'hydrolyse de l'amidon. Leur conclusion est que l'action favorisante de ces corps est due à ce qu'ils neutralisent l'alcalinité du milieu.

JAMES WO et CATTLE M. (47) ont trouvé que le chlorure de potassium accélère l'hydrolyse de l'amidon et non celle de la dextrine.

GRUSS (48), ayant séparé les gros et les petits granules, montre que les gros donnent à l'hydrolyse plus de maltose que les petits granules, et ceux-ci donnent un empois plus visqueux que les gros. Pour lui cela est dû à ce que les petits granules contiennent plus d'amylopectine (cendres, électrolytes) que les gros, suivant la théorie de SAMEC.

WOLFF et A. FERNBACH (49) ont montré que l'addition de certains sels dans des empois de fécule neutralisés modifie très peu leur liquéfaction par la diastase du malt; ils ont trouvé des analogies entre cette liquéfaction et celle effectuée sous pression.

G. KITA (50) a trouvé que l'addition de sels de calcium favorise l'action de l'enzyme liquéfiant de « *l'aspergillus orizae* ».

d) Influence simultanée du pH et de la température.

Historiquement il faut dire que c'est KJELDAHL (51) qui a étudié le premier l'influence de l'acidité sur l'hydrolyse diastatique. Il a remarqué qu'en additionnant de quantités croissantes d'acide sulfurique un extrait de malt, la saccharification est favorisée jusqu'à une dose voisine de vingt milligrammes par litre. Au-dessus de cette quantité la réaction se ralentit de plus en plus et s'arrête pour une proportion de cent milligrammes d'acide sulfurique par litre.

Dès 1899, A. FERNBACH (52) a montré que cette conclusion est inexacte quand elle est prise d'une façon absolue. Pour lui, il faut se demander si l'acide ajouté reste à l'état libre ou s'il est employé à décomposer des sels présents.

C'est en 1900 qu'A. FERNBACH et C. HUBERT (53) montraient, par leurs travaux sur l'extrait de malt, la notion, plus tard si féconde, de l'effet tampon. En effet, à la suite de la distinction entre l'acidité libre et l'acidité totale, ils avaient remarqué que la faculté enzymatique de l'extrait de malt était comme protégée, à un certain degré, contre l'effet des acides et des bases. Ils avaient souligné que cet effet protecteur était dû au mélange des phosphates primaires et secondaires; là ils distinguaient nettement les notions d'acidité totale et d'acidité actuelle.

Plus tard le savant danois S.-P.-L. SORENSSEN (54) mit au point la notion, si importante, de la concentration en ions hydrogène, autrement dit l'acidité actuelle.

EFFRONT (55) a étudié la même question que KJELDAHL et il est arrivé aux conclusions suivantes : l'effet d'une dose déterminée d'acide sur la diastase diffère suivant la durée de l'action et suivant la température. Les acides agissent différemment sur le pouvoir liquéfiant et sur le pouvoir saccharifiant.

A. FERNBACH et WOLFF (56) ont montré que l'optimum d'action de l'amylase est la neutralité à l'héliantine ($\text{pH} = 4,4$), cela avec des expériences faites avec très peu d'extrait de malt et très peu d'amidon et qu'à ce pH , dans certaines conditions, on arrive à la transformation presque intégrale de l'amidon en maltose.

MAQUENNE et F. ROUX (57) à la même époque, opérant avec plus d'amidon et plus d'extrait de malt, ont montré qu'il est préférable de se tenir en-deçà de la neutralité à l'héliantine et de conserver une réaction légèrement moins acide.

Les lois des influences corrélatives de la température et du pH et surtout l'étude de la concentration, dans l'hydrolyse de l'amidon par l'amylase du malt, ont été ensuite étudiées par H. VAN LAER (58), par V. HENRI (59).

T. CHRZASZCZ (60), étudiant le rapport amidon-diaстase, a montré que plus la concentration en diastase est petite, plus la température optimum de son action est basse. Il a confirmé d'autre part qu'avec une concentration en amidon de 2 %, la température optimum est de 55° et la durée de disparition de l'amidon de une à deux heures; entre 55° et 60° , la durée est

de une heure et demie, et à 70°, elle n'est plus que de trente minutes avec une formation de sucre beaucoup moins grande.

LUERS et NISHIMURA (61) ont montré qu'avec un tampon à l'acétate, l'optimum d'action de l'amylase est, entre 15° et 70°, compris entre les pH 4,4 et 4,6.

Au contraire, dès 1910, A. FERNBACH et SCHÖEN (62) ont montré que la disparition de la propriété saccharifiante sous l'influence de la chaleur est en relation avec la réaction de l'extrait de malt lui-même.

SHERMANN, CALDWELL et ADAMS (63), en tamponnant avec un mélange de phosphates, ont trouvé que les pH optima étaient de 4,53 - 4,76 - 5,28 - 5,62 pour des températures de 30°, 50°, 60° et 70°.

De nombreuses références sont indiquées au sujet de l'influence du pH et de la température sur l'hydrolyse de l'amidon dans l'Encyclopédie de A. HESSE (64).

T. CHRZASZCZ (65), en fixant le pH à 4,95, a étudié l'influence de la température sur l'amylase hydrolysant des amidons différents et il a montré que cette action varie d'une céréale à l'autre.

MARC VAN LAER (66) affirme qu'en général la réaction optimum pour l'action liquéfiant de la diastase est un peu moins acide que pour l'action saccharifiante.

Dans une récente publication de brasserie, WINDISCH, P. KOLBACH et F. SCHILD (67) arrivent aux conclusions suivantes : l'amidon se dissout en pratique d'autant plus vite que la température est plus élevée. Les températures optima qu'ils indiquent pour la formation du maltose sont les suivantes :

Durée d'infusion (en heures).....	1/4	1/2	1	2	3
Température optimum.....	66°	65°	64°	63°5	63°

Le pH optimum pour la formation de maltose augmente avec la température, ce qu'indique le tableau suivant :

Température.	30°	40°	50°	55°	60°	65°	70°
pH optimum	4,4-4,6	4,5-4,7	4,6-4,9	4,8-5	5-5,2	5,5-5,7	5,8-6

Enfin H. LUERS et WASMUND (68), en un travail sur le mode d'action de l'amylase, ont étudié tous les facteurs pouvant influencer l'hydrolyse. Pour eux le pH optimum est compris entre 4,28 et 6,69, suivant la température d'hydrolyse (ce qui

est admis généralement), mais ils ont trouvé des différences appréciables dans la vitesse de l'hydrolyse suivant les amidons utilisés, en particulier entre l'amidon soluble de Lintner et les empois de fécule de pomme de terre.

En résumé, dans tous ces travaux sur l'influence du pH, il est généralement admis que pour un même amidon le pH optimum pour l'action de la diastase se déplace de 4,5-4,6 à 6 et au-dessus au fur et à mesure que la température monte.

La question à mettre au point était surtout celle de l'influence de la minéralisation dans toutes ces hydrolyses; par ailleurs, dans la littérature, j'ai montré qu'il y avait des contradictions au sujet de l'influence de l'espèce ou de la nature de l'amidon.

Comme je l'ai indiqué plus haut, les conclusions de mon travail devant m'amener à donner mon avis sur la question de l'homogénéité chimique de l'amidon et sur celle, encore plus discutée, de la texture même du granule d'amidon, je me dois d'exposer au moins succinctement où en sont ces questions.

Une partie des auteurs considère encore l'amidon comme un corps hétérogène.

Le point de départ de leur conception est qu'ils considèrent toujours, comme MAQUENNE et E. ROUX (69), l'amidon comme formé de deux substances différentes : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose, qui a succédé au granulose de C.-W.-V. NÄGELI (70), forme la majeure partie du grain. Il est soluble dans l'eau, bleuit par l'iode et se saccharifie facilement par la diastase. L'amylopectine, descendant plus ou moins de l'amylocellulose de NÄGELI, est moins abondante, insoluble dans l'eau, difficilement attaquable et ne bleuit pas par l'iode; c'est son gonflement qui forme l'empois d'amidon.

Les auteurs, partisans de l'hétérogénéité de l'amidon, qui ont repris ces études ne sont pas d'accord sur les proportions d'amylose existant dans l'amidon. MAQUENNE avait trouvé 20 % d'amylopectine. TANRET (71), partisan de la pluralité des amidons, en a trouvé 70 % pour la fécule; LING (72) et D.-R. NANJI, 33 %, etc. M^{me} GATIN-GRUZEWSKA a trouvé 40 % d'amylopectine (73); pour elle l'amylose devient la partie interne du granule et l'amylopectine la partie externe. MAQUENNE,

pour expliquer ces divergences, est arrivé presque à nier son idée première; pour lui l'amylose est enfin formée par une série de composés différant très peu entre eux par leur solubilité et certains différant peu des composés formant l'amylopectine.

C'est à MM. SAMEC (74) et KLEMEN, demeurés partisans de la présence de l'amylose et de l'amylopectine dans l'amidon, que l'on doit les travaux les plus nombreux sur le rôle de la minéralisation dans la texture du granule d'amidon. Pour eux l'amylopectine seule supporte les électrolytes sous forme d'amylophosphates; ceux-ci se trouvent dans la partie externe du granule d'amidon. Ce sont eux qui formeraient l'empois et qui en causeraient la viscosité.

De plus, SAMEC a isolé des amylopectines différentes avec diverses espèces d'amidon (75).

Il a indiqué en outre que l'amidon de blé cède plus facilement son acide phosphorique que la fécule; il a fait (76) intervenir là les matières azotées. La liaison entre la partie glucidique et les albuminoïdes pourrait être due pour lui à des combinaisons phosphorées. Enfin, il a montré que par chauffage de l'empois d'amidon dans des conditions que j'ai moi-même réalisées, il y a ionisation et départ d'électrolytes.

Pour T. C. TAYLOR et P. WALTON (77), la nature de l'amidon est fonction de son amylose.

POSTERNAK (78) a trouvé dans l'amidon des combinaisons chimiques véritables entre l'acide phosphorique et la partie glucidique. Il a indiqué aussi que ces combinaisons diffèrent suivant qu'il s'agit de l'amidon de tubercule ou de l'amidon de céréales.

Pour MEYER et MARK (79) l'insolubilité dans l'eau par laquelle l'amylopectine se distingue de l'amylose serait due à une teneur en phosphore plus élevée ou encore à une différence dans le mode de liaison de l'acide phosphorique entre ces deux fractions.

H. PRINGSHEIM et F. LOEW (80), à qui l'on doit une série de travaux faisant autorité dans la question, ont toujours soutenu le principe de l'hétérogénéité chimique de l'amidon dans leurs études sur la dissociation tant thermique que bactérienne de l'amidon (voir SCHÖEN (1) et SUTRA (3). En résumé, ils considèrent l'amidon comme un produit de polymérisation. Les

polyamyloses obtenus à partir de l'amidon par le « bacillus macerans » sont distincts suivant qu'on a affaire à l'amylose ou à l'amylopectine. Le plus important est qu'ils ont montré la liaison directe et chimique des hexosanes obtenus par la chaleur à partir de l'amidon avec l'amylose et avec l'amylopectine.

De plus, PRINGSHEIM, comme SAMEC, a montré que l'amylopectine perd son acide phosphorique par traitement à 138°, mais, contrairement à ce dernier, il n'admet pas la conception des éthers phosphoriques constituant l'amylopectine; en effet, il n'a jamais constaté la formation d'acides libres dans la décomposition de ces produits (81).

Les travaux qui amènent d'autres auteurs à la conception de l'homogénéité de l'amidon sont maintenant de plus en plus nombreux.

A. PICTET et ses collaborateurs (82) ont étudié les produits de la polymérisation sous l'influence de la chaleur dans le but d'élucider la constitution de l'amidon. Ils sont arrivés à ce résultat qu'on ne peut tirer des conclusions certaines sur la grandeur moléculaire des polyhexosanes formés par chauffage, polyhexosanes dérivant de la dégradation de l'amylopectine et de l'amylose. Pour eux il s'agit de produits de déformation de l'amidon; il restera toujours à démontrer que ces polymères différents, amylose et amylopectine, préexistent dans l'amidon initial.

R. KUHN (83) est nettement partisan de l'homogénéité de l'amidon; il base cette conclusion sur le fait que les relations entre la vitesse de saccharification et le pH sont les mêmes pour l'amylose et l'amidon entier.

FOUARD (84) s'est occupé de l'étude colloïdale et physico-chimique de l'amidon. En étudiant l'amidon soluble, il a confirmé les travaux de BROWN qui avait montré que les produits divers isolés à partir de l'amidon soluble de Fernbach ne donnent pas à l'hydrolyse un rapport maltose/dextrines différent.

J. EFFRONT (85) a arrêté ses études sur l'amidon par cette conclusion très nette : l'hypothèse de Maquenne et Roux d'après laquelle l'amidon serait composé de deux substances chimiques différentes est erronée; leurs travaux ont mis en évidence le rôle primordial de la polymérisation dans ces études.

Les chimistes purs comme KARRER, IRVINE, etc. (86) affirment que le granule d'amidon est un corps homogène uniquement glucidique. Pour eux la minéralisation peut être considérée comme impureté; pour KARRER en particulier les effets que la minéralisation exerce sont d'ordre tout à fait secondaire, en tous cas pas d'ordre chimique.

Enfin, très récemment, W.-S. REICH et A.-F. DAMANSKY (87) sont arrivés à différencier l'amylose et l'amylopectine par la formation d'éthers différents, mais ils conviennent que la petite quantité de matière minérale ne joue aucun rôle dans la constitution chimique de l'amidon. Leurs conclusions sont très nettes : l'amidon est une substance chimique homogène.

C'est à cette conception que s'est aussi rallié SUTRA (3).

La liaison entre les électrolytes et la partie glucidique de l'amidon a donné lieu à trois hypothèses principales.

J'ai déjà dit que, pour SAMEC, cette liaison est due à des combinaisons chimiques (88).

MALFITANO et CATOIRE (89), pour l'expliquer, sont partisans des complexes colloïdaux à plusieurs degrés de condensation, analogues à ceux que Werner envisage pour certains composés inorganiques. Pour eux il y a lieu de distinguer entre la matière amylacée non électrolyte et les électrolytes qui sont sous la forme de cations et d'anions; l'ensemble forme les complexes micellaires colloïdaux d'amidon. L'anion entre dans la partie la plus importante de la micelle; on ne peut concevoir la molécule d'amidon sans anions. Le cation forme la deuxième partie de la micelle et est déplaçable; il influe sur la solubilité du complexe suivant sa nature ou mieux sa valence.

La dernière théorie expliquant la liaison entre la partie glucidique et les électrolytes est celle de l'adsorption. Il est certain que la fixation des électrolytes sur la matière amylacée par adsorption expliquerait aussi bien que les combinaisons chimiques les effets indéniables que la minéralisation exerce sur le complexe entier (voir SCHÖEN, 89 *bis*).

Au sujet de la texture même du granule d'amidon, E. PEISER (90) ayant soumis l'amidon à l'acétylation, conclut qu'il est presque entièrement formé par une seule substance.

Pour lui, la partie externe du granule a une composition légèrement différente de l'ensemble; cela est dû à ce qu'elle contient plus de matière albuminoïde. Jadis JACQUELIN (91) d'une part, BEIJERINCK d'autre part (92), considéraient la partie externe du granule, formant les téguments, comme contenant la plus grande partie des matières albuminoïdes.

Beaucoup de botanistes, après ZWINKKER (93) en particulier, admettent que le granule d'amidon est formé de couches concentriques composées soit d'amylose, soit d'amylopectine d'une façon intercalée, cette dernière substance contenant la plus grande partie des cendres. Le point de départ de ces couches est le hile qui est souvent excentrique. La concentration des cendres de l'amylopectine est plus forte dès le début de la formation du granule. On envisage de plus en plus la formation de l'amidon par apposition des granules (94) comme le pensait A. MEYER (94 *bis*).

D'autres botanistes, suivant les idées de SAMEC, veulent que les cendres soient contenues dans l'amylopectine, c'est-à-dire, d'après cet auteur, dans la partie externe du granule d'amidon,

Enfin au sujet de la nature de l'amylopectine et de l'amylose je citerai les paroles imagées de E. DUCLAUX (95), homogénéiste et précurseur dans toutes ces études : l'un est du carton, l'autre du papier mâché.

PLAN DU TRAVAIL

CHAPITRE I. — Étude de la minéralisation de l'orge et de son amidon. Séparation des gros et des petits granules d'amidon d'orge et minéralisation de ces granules.

CHAPITRE II. — Minéralisation des gros et des petits granules d'amidon de blé. Minéralisation de divers amidons et d'amidons lavés.

CHAPITRE III. — Caractères physiques des divers amidons. Influence de la minéralisation sur ces caractères physiques. Liquéfaction des amidons. Influence de la minéralisation sur cette liquéfaction.

CHAPITRE IV. — Étude de l'influence de la minéralisation sur l'hydrolyse diastasique de l'amidon (Étude systématique du pH et de la température).

a. — Amidons de même nature différemment minéralisés.

b. — Amidons de même nature séparés en gros et petits granules.

c. — Amidons de natures ou espèces différentes.

d. — Étude de l'hydrolyse après empesage à haute température.

CHAPITRE V. — Conclusions.

CHAPITRE PREMIER

MINÉRALISATION DE L'ORGE ET DE SON AMIDON

J'exposerai d'abord en quelques lignes les méthodes de dosage que j'ai utilisées aussi bien pour les analyses de céréales que pour les analyses d'amidons.

Les cendres ont été faites dans des capsules de platine par la méthode ordinaire (incinération au rouge sombre).

La silice a été dosée après reprise des cendres par l'acide chlorhydrique au demi, évaporation à sec, séparation de la silice en milieu aqueux et incinération sur bec Bunsen dans des capsules de platine.

L'acide phosphorique a été dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

La chaux a été obtenue à l'état d'oxalate de chaux en milieu acétique avec précipitation spéciale au préalable pour éviter d'être gêné par les métaux alcalino-terreux.

La magnésie a été dosée sur le filtrat provenant du dosage de la chaux à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

La potasse a été obtenue à l'état de perchlorate de potasse.

Des mesures de conductibilité ont été faites avec une cellule de Leeds et Northrup et les résistances déterminées à l'aide du potentiomètre et du galvanomètre qui m'ont servi ultérieurement aux mesures du pH. Ces mesures ont été faites dans une étuve réglée à 45°.

1° Minéralisation de l'orge (1).

Les orges que j'ai utilisées pour la préparation de l'amidon proviennent de cultures dans un sol ayant reçu des engrais

(1) Ces semences d'orge et les lots d'orge de diverses régions dont il sera question plus loin m'ont été fournis très aimablement par les divers services de la Secobra. (Société d'Encouragement de Culture d'Orge de Brasserie). Je tiens à les en remercier ici et en particulier M. Kreiss, président de la Secobra.

Je dois aussi rendre hommage à la direction de l'École d'Agriculture de Rennes et de la ferme expérimentale de la Harpe; en effet, ces Messieurs se sont toujours prêtés à toutes mes demandes de culture avec beaucoup d'obligeance.

différents à des doses différentes. Ces cultures ont étéensemencées avec une variété d'orge de printemps à deux rangs génétiquement pure (variété Sarah).

Neuf parcelles de deux ares chacune ont reçu des doses variables de superphosphate, de sylvinite, de chaux et de carbonate de magnésie, en mettant un seul engrais dans certaines parcelles et en les combinant deux par deux ou trois par trois dans les autres. A côté de ces essais deux autres parcelles témoins ont été cultivées sans engrais.

Dans tous les résultats suivants d'analyse l'orge est considérée comme contenant environ 10 % d'eau.

J'ai trouvé des différences de minéralisation très faibles dans les orges récoltées. Cette faible différence pourrait être attribuée à ce que le sol était trop riche d'une façon générale. A titre d'exemple, voici les minéralisations des orges de trois parcelles :

N ^o de la parcelle	Engrais ajouté Quantité à l'Ha en kgs	Cendres % de l'orge humide	SiO ₂	Pour cent des cendres				
				P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O
1	Témoin	2,6	20	28	25,6	5,9	1,7	
3	Super 600	2,6	20,8	26	24,5	5,8	2,3	3,2
	KCl 200							
6	Super 300	2,52	23,4	25,6	25,8	5,8	2,5	3,5
	KCl 200							
	CaO 750							

L'orge ayant servi de semence avait la composition minérale suivante :

(Pour cent des cendres).						
Cendres	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O
2,48	21	32,8	26	8,8	2,6	3

Le pourcentage de magnésie et de chaux a baissé de l'orge de semence aux orges récoltées; il est vrai que les cultures ont été faites dans des sols plutôt pauvres en chaux.

Les rendements en grain dans les essais avec engrais ont été nettement supérieurs à ceux trouvés dans les essais témoins; la parcelle n^o 6 avec chaux a donné le rendement le plus élevé.

En 1934, il a été procédé, selon mes indications, à des cultures de deux variétés d'orge, à 2 rangs, dans des sols très différents au point de vue nature du terrain.

La nature approximative des terrains était la suivante :

1^o BAZEMONT (Seine-et-Oise). Sol argileux, siliceux, provenant de limon reposant sur calcaire et marnes de Brie.

2^o VITERNE (Meurthe-et-Moselle). Terres argilo-calcaires maigres; elles proviennent de la décomposition de l'oolithe inférieur.

3^o BOUVILLE (Seine-et-Oise). Sol d'alluvions anciennes argileuses sur calcaire de Beauce.

4^o BOISSEAUX (Loiret). Sol de limon argilo-calcaire reposant sur des calcaires de Beauce.

Ces quatre cultures ont été exécutées avec de la semence « Sécobra » variété « Sarah ».

5^o BOURBOURG (Nord). Alluvions marines silico-argilo-calcaires, sol typique du polder.

6^o MALTERIE LAURENT (Pas-de-Calais). Sol de limon silico-argileux.

Les 2 dernières cultures ont été exécutées avec de la semence « Sécobra » variété « 0-149 ».

Ces cultures ont été organisées pour avoir des orges d'abord, des amidons ensuite, différemment minéralisés. Les minéralisations de ces orges sont indiquées dans le tableau suivant.

ORGES

	Pour cent d'orge humide	Pour cent du poids des cendres					
	Cendres	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	
<i>Variété Sarah :</i>							
1 ^o Bazemont (S.-et-O.).....	2,22	22	15	2	3,4	24	
2 ^o Viterne (M.-et-M.).....	2,00	21	31	2,8	6,2	22	
3 ^o Bouville (S.-et-O.).....	1,8	24	23	3,6	5,6	27	
4 ^o Boisseaux (Loiret).....	2,00	19	24	1,2		30	
<i>Variété 0-149 :</i>							
5 ^o Bourbourg (Nord).....	2,2	24	32	3	5,5	32	
1 ^{er} lot.....	1,9	20	30	1,6	5,6	26	
6 ^o Malterie Laurent (P.-de-C.)							
2 ^e lot.....	2,5	23	20	1,2	4,5	30	

On voit que la minéralisation de ces orges est nettement différente. Elle se rapporte assez bien à la nature des sols dont ils sortent.

2° Obtention de l'amidon d'orge. Sa minéralisation.

Pour obtenir de l'amidon à partir de l'orge, la farine a été extraite à un taux voisin de 40 %.

J'ai voulu obtenir de l'amidon en traitant cette farine avec la potasse alcoolique. Les résultats ne m'ont pas donné satisfaction parce que l'amidon se trouve toujours plus ou moins altéré par la potasse.

J'ai fait alors l'hydrolyse des matières albuminoïdes de l'orge avec de la protéase de la levure. A cet effet, j'ai opéré la fermentation d'une solution sucrée en présence de farine d'orge. Le début de la fermentation est retardé par suite de l'action de substances renfermées dans l'orge et ayant une certaine toxicité sur la levure. En ajoutant de la levure, la fermentation repart. Il est très difficile, par cette méthode, de séparer la levure de l'amidon.

L'hydrolyse des matières albuminoïdes de l'orge par la papayotine (diastase d'origine végétale) ne m'a pas donné de très bons résultats.

J'ai obtenu de très bons résultats en faisant digérer les matières albuminoïdes de l'orge par la pepsine en milieu chlorhydrique en opérant à un pH voisin de 2. Dans des suspensions de farine d'orge contenant un kilogramme dans cinq litres d'eau distillée, j'ai ajouté 30 grammes de pepsine en paillettes titre 100, et j'ai laissé digérer en agitant à 45° pendant 4 à 5 jours.

J'ai obtenu, après plusieurs lavages, de l'amidon à peu près totalement débarrassé de matières protéiques. Il faut remarquer que les petits granules sont plus difficiles à recueillir parce que dans les lavages successifs ils flottent avec les matières étrangères (résidus cellulosiques). Aussi dans les amidons obtenus il manquera toujours une certaine quantité des plus petits granules.

Je dois signaler ici d'abord que cette extraction en milieu chlorhydrique a changé l'ionisation des granules d'amidon. Ensuite le granule d'amidon possédant une membrane semi-perméable, le simple lavage à l'eau du robinet et encore plus

à l'eau distillée change la minéralisation de l'amidon. Il faut donc opérer toujours avec la même eau distillée (pH compris entre 5,4 et 5,6), bien définir les conditions de préparation et surtout de lavage de l'amidon, en un mot, employer toujours le même mode opératoire.

Le but que je me suis proposé étant d'obtenir des amidons différemment minéralisés, cette régularité du mode opératoire n'est pas capitale; toutefois, j'ai cherché à atteindre ce but pour qu'il y ait correspondance entre la minéralisation des orges et celle des amidons. Cela me permettra en outre de mieux comparer entre eux, au point de vue de l'hydrolyse, les divers lots d'amidon. En outre, il est indispensable de contrôler la minéralisation de la pepsine elle-même.

J'ai effectué les dosages de la première série d'amidons extraits des orges cultivées dans un même sol avec des engrais différents. Comme pour les orges ces minéralisations sont à peine différentes; à titre d'exemple je donne les minéralisations des amidons correspondant aux trois lots d'orge cités plus haut (page 20). J'ai ajouté dans ce tableau le lot d'amidon N° 0 qui est celui extrait de l'orge ayant servi de semence. (Cendres et éléments pour cent du poids d'amidon sec.)

N° du lot d'amidon	Cendres	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O	MgO
—	—	—	—	—	—	—
0	0,145	0,028	0,06	0,03	0,016	0,01
1	0,165		0,08	0,028	0,016	0,014
3	0,15	0,03	0,07	0,025	0,015	0,012
6	0,145		0,08	0,025	0,012	0,01

Tous ces résultats doivent être considérés comme faibles; cela est dû aux méthodes d'incinérations par voie sèche qui m'ont toujours donné des résultats plus faibles que celles utilisées après avoir empesé les amidons (donc par voie humide).

Les minéralisations des amidons de la deuxième série provenant des orges cultivées dans des régions différentes ont donné les résultats suivants (Cendres et éléments pour cent du poids d'amidon sec) :

Provenance et n° du lot d'amidon	Cendres	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O	MgO
<i>Variété Sarah :</i>						
N° 3. Bouville (S.-et-O.)	0,16	0,06	0,054	0,022	0,014	Traces
N° 4. Boisseaux (Loiret)	0,16	0,041	0,057	0,022	0,016	Traces
<i>Variété O-149 :</i>						
N° 6. Saint-Laurent (P.- de-C.).....	0,14	0,056	0,036	0,018	0,011	Traces
N° 7. <i>Idem</i>	0,16	0,071	0,042	0,021	0,016	Traces

Tous ces résultats doivent également être considérés comme faibles pour la même raison que les dosages de la première série d'amidons.

3° Séparation des granules d'amidon. Minéralisation.

J'ai fait des séparations de granules d'amidon par filtration sur plaques de verre fritté et calibré qui m'ont donné des résultats excellents, mais ce procédé n'est utilisable que pour de petites quantités. En outre, dans ces séparations une certaine partie des silicates-alcalins du verre entrainé en solution.

Toutes les séparations ont été faites par lévigation successives. J'ai obtenu ensuite ces granules d'amidon par filtration sur entonnoir Büchner avec un vide plus ou moins poussé. La filtration est très pénible pour les petits granules, car ils colmatent les filtres. Dans ces conditions les séparations ne sont pas parfaites.

Voici les résultats des minéralisations de l'amidon d'orge et d'autres amidons obtenus par ce procédé (20).

	Blé	Orge	Maïs
Cendres avant lavage et séparation	0,30 %	0,33 %	
Après séparation {	Petits granules. 0,3 %	0,24 %	0,35 %
		0,26 %	0,36 %
	Gros granules.. 0,22 %	0,14 %	0,15 %
		0,15 %	0,18 %

Comme l'a montré Fernbach pour la fécule, on voit par ce tableau que les petits granules contiennent plus de cendres que les gros et cela pour les trois amidons étudiés. Les mesures de

conductibilité électrique des empois d'amidon obtenus dans ces conditions confirment ces résultats. Par exemple les résistances des empois d'amidon à 3 grammes dans 200 cc. d'eau à 120° pendant quinze minutes ont donné 19000 ohms pour les gros granules et 11.300 ohms pour les petits.

J'ai effectué ensuite des dosages détaillés de cendres pour les gros et petits granules. La quantité de cendres totale est réduite par suite des lévigation multiples subies par les amidons. Voici les résultats obtenus pour les amidons de la deuxième série étudiés plus haut (Cendres et éléments pour cent du poids d'amidon sec).

	Cendres	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O
Gros granules....	0,13	0,041	0,048	0,020	0,012
Petits —	0,18	0,036	0,085	0,020	0,021
Gros —	0,16	0,066	0,054	0,020	0,012
Petits —	0,19	0,058	0,068	0,022	0,025
Gros —	0,12	0,038	0,041	0,024	0,012
Petits —	0,14	0,032	0,056	0,028	0,016

Ce tableau montre que les gros et les petits granules n'ont pas tout à fait la même teneur en électrolytes; les gros granules contiennent en effet un peu plus de silice et un peu plus de chaux; les petits granules un peu plus d'acide phosphorique et un peu plus de potasse.

La dose d'azote restant dans ces amidons est comprise entre 0,06 et 0,1 %, en général plus pour les petits granules.

CHAPITRE II

MINÉRALISATION DE L'AMIDON DE BLÉ ET D'AUTRES AMIDONS

1° Minéralisation de l'amidon de blé après séparation en gros et petits granules.

Ces blés provenaient d'une même variété — Vilmorin 27 — cultivée dans des régions très différentes au point de vue composition du terrain, pour voir si on arriverait à des minéralisations différentes.

Ces diverses provenances sont :

- N° 1. — Coopérative agricole Polder-Blé, grèves de Roz-sur-Couesnon, Pontorson.
- N° 2. — Ferme extérieure de Grignon.
- N° 3. — Syndicat des Agriculteurs de la Manche, à Coutances.
- N° 4. — Culture de Massy (S.-et-O.). Vilmorin, Andrieux et C^{ie}.
- N° 5. — Direction des Services Agricoles des Deux-Sèvres, à Niort.
- N° 6. — École d'Agriculture de la Mothe-Achard, Vendée.
- N° 7. — Ferme modèle Expérimentale de la Harpe, près de Rennes (1).

La composition approximative de la majorité de ces terrains était la suivante :

- N° 1. — Alluvions marines récentes contenant environ 1 % de chaux.
- N° 2. — Terre de limon argilo-siliceuse reposant en général sur le calcaire grossier.
- N° 3. — Terre argilo-siliceuse d'origine primaire, peu de chaux.
- N° 4. — Sol argilo-siliceux (après plantes sarclées fumées).
- N° 6. — Terre argilo-siliceuse, très bien amendée et bien préparée; très bons rendements.
- N° 7. — Terres d'alluvions anciennes; sol argilo-sableux et schistes briovériens, très altérés (bonne terre avec fumure appropriée).

(1) Je dois remercier ici les différents services cités ci-dessus qui m'ont fourni très aimablement ces lots de blé et en particulier M. le Directeur des Services Agricoles d'Ille-et-Vilaine.

Les farines ont été obtenues par broyage à partir des blés, avec un taux d'extraction variant entre 70 et 80 %.

Les amidons ont été préparés par la méthode classique de lavage sous un filet d'eau, le gluten entraîné étant retenu par un tamis, méthode inutilisable pour les autres amidons.

Les séparations entre gros et petits granules ont été faites, comme pour l'amidon d'orge, par des lévigation successives. Le liquide contenant les gros granules a été ensuite filtré sous vide dans des gros entonnoirs de Büchner. Pour les petits granules, étant donnée la quantité de liquide, l'opération s'est montrée presque impossible, les petits granules colmatant les filtres très rapidement.

Pour mieux les obtenir, j'ai eu recours à une supercentrifugeuse « Sharples » aimablement prêtée par le Laboratoire de la Faculté des Sciences de Rennes.

Évidemment la séparation n'est pas absolue. On obtient les résultats suivants pour les pourcentages de granules par rapport à l'ensemble, pour les amidons provenant des blés étudiés.

N° des Blés.....	1	2	3	4	5	6
<i>Examen des gros granules.....</i>	62 %	33 %	48 %	29 %	38 %	38 %
<i>Examen des petits granules.....</i>	98 %	98,5 %	99,2 %	97 %	99,4 %	99,7 %

La dose d'azote restant dans ces amidons oscille autour de 0,06 %, un peu plus pour les petits granules.

Les gros granules ont 30 μ de diamètre en moyenne, les petits granules ont 8 μ .

En supposant que les granules d'amidon soient sphériques, si je calcule le volume des granules, petits ou gros, par rapport à l'ensemble, j'arrive aux pourcentages suivants :

N° des Blés.....	1	2	3	4	5	6
<i>Examen des gros granules.....</i>	98,5 %	95,4 %	98,2 %	94,6 %	96,2 %	96,2 %
<i>Examen des petits granules.....</i>	48 %	55 %	70 %	38 %	76 %	86 %

A l'examen microscopique, on voit qu'il reste très peu de gros granules dans les lots de petits, en particulier pour le

lot de La Mothe; c'est du reste pourquoi dans ce lot on a plus de différences dans le pourcentage des cendres entre gros et petits granules. Les minéralisations des gros et petits granules de ces divers lots d'amidon sont indiquées au tableau N° 1.

Les dosages ont été faits sur 60 grammes d'amidon; et les résultats inscrits rapportés en poids d'amidon sec. La première colonne verticale à gauche du tableau indique les numéros des lots d'amidon; dans la colonne : cendres, est indiqué d'abord le poids absolu de cendres en mmg. et en dessous le pourcentage à l'amidon sec. Dans les colonnes suivantes (éléments minéraux des cendres) le 1^{er} chiffre indique le poids absolu de cet élément en mmg.; le 2^e chiffre (même ligne horizontale) le pourcentage par rapport à la totalité des cendres, enfin le chiffre du dessous représente le pourcentage de cet élément par rapport à l'amidon sec.

Toutes ces minéralisations comme celles des orges, sont faibles au point de vue analytique. La préparation de ces amidons et surtout leur séparation nécessite de multiples lavages qui leur enlèvent des électrolytes. Toutefois ils en perdent moins que les amidons d'orge; en effet, ces derniers avant leur séparation, sont beaucoup plus traités et malaxés au contact de l'eau distillée au cours de leur préparation. Ces résultats, évidemment, sont tous relatifs; néanmoins, ils peuvent être comparés les uns aux autres, étant donné les méthodes de préparation et de séparation employées qui sont le plus identiques possible et les méthodes de dosage qui sont rigoureusement les mêmes.

Enfin, on peut ajouter que les différences entre les gros et les petits granules sont vraisemblablement plus grandes que celles qu'indiquent les chiffres trouvés, car dans les lavages successifs les petits perdent plus de cendres que les gros.

Il ressort de ce tableau que pour les amidons étudiés les petits granules d'un même amidon contiennent plus de cendres que les gros. De plus, en comparant les proportions de divers électrolytes dans les gros et les petits granules, il ressort que les gros contiennent d'une part toujours plus de silice et les petits plus de phosphates, d'autre part les gros plus de chaux, les petits plus de potasse.

TABLEAU N° 1

Nos	Granules	Cendres	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O
1	Gros.....	70 0,12	27 38 % 0,045		15 21 % 0,025		9 12 % 0,015
	Gros.....	76 0,125	25 34 % 0,042	29 38 % 0,047	11 14 % 0,017		27 29 %
	Petits.....	94 0,16	20 21 % 0,033	30 32 % 0,051	13 14 % 0,022	3 3,5 % 0,005	27 29 % 0,046
2	Gros.....	78 0,13	28 36 % 0,047	16 20 % 0,026	16 20 % 0,026		15 19 % 0,025
	Petits.....	108 0,18	24 22 % 0,04	36 34 % 0,061	9,5 9 % 0,015		13 12 % 0,022
3	Gros.....	75 0,125	24 32 % 0,04	25 34 % 0,043	10 14 % 0,017	4,5 6 % 0,0075	10 14 % 0,017
	Petits.....	89 0,15	16 18 % 0,027	34 38 % 0,054	8 9 % 0,013	3 2,6 % 0,004	16 18 % 0,027
4	Gros.....	65 0,10	20 29 % 0,029	23 35 % 0,035	9 14 % 0,014	3,6 5,5 % 0,0055	
	Petits.....	76 0,12	24 32 % 0,038	28 36 % 0,044	10 13 % 0,016		
5	Gros.....	105 0,175	33 32 % 0,055	32 31 % 0,054	11 10,5 % 0,0185		15 14 % 0,025
	Pctits.....	140 0,233	28 20 % 0,046	52 37 % 0,085	8 6 % 0,014		24 17 % 0,039
6	Gros.....	84 0,14	24 28 % 0,04	38 45 % 0,063	8 10 % 0,014		
	Petits.....	135 0,23	35 26 % 0,06	70 52 % 0,120	10 7,5 % 0,017		
7	Gros.....	130 0,22	50 38 % 0,084	45 34 % 0,075	12 92 % 0,02		16 12 % 0,026
	Petits.....	150 0,25	44 30 % 0,07	55 36 % 0,090	8 5,2 % 0,013		32 22 % 0,055

En comparant ces résultats avec ceux trouvés pour différents amidons d'orge, on voit que les amidons de blé contiennent un peu moins de chaux et un peu plus de potasse, du reste le pH de leur empois est en général plus alcalin.

Je donne ensuite des résultats pour des amidons commerciaux de blé.

	Cendres %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	CaO %	K ₂ O %	MgO %
Gros granules.....	0,18	0,050	0,065	0,035	0,029	Traces
Petits granules.....	0,22	0,046	0,085	0,032	0,035	id.

Ces amidons sont un peu plus minéralisés que les amidons que j'ai préparés, les petits plus que les gros. Le pourcentage en divers électrolytes pour les grands et les petits granules est sensiblement le même que pour ces derniers.

2° Minéralisation d'autres amidons.

J'ai déterminé en outre les minéralisations de divers amidons étudiés plus loin au point de vue hydrolyse. J'ai opéré sur des féculs commerciales lavées avec des solutions à 10 % de divers électrolytes, sur des amidons de riz du commerce et un amidon de riz préparé par digestion pepsique à partir de semoule de riz de brasserie. Le pourcentage d'azote de ces amidons est très voisin de celui trouvé pour les amidons de blé et d'orge.

J'ai encore étudié la minéralisation d'amidon d'avoine obtenu par digestion pepsique et séparé en gros et petits granules. Cet amidon est intéressant, car on sait qu'il se présente souvent au microscope en granules composés; de plus, il est d'aspect polyédrique comme l'amidon de maïs. On verra d'après les résultats que les conclusions à prendre ici quant à la différence de minéralisation entre gros et petits granules sont les mêmes que pour les autres amidons étudiés.

Voici les résultats obtenus :

	Cendres	P ₂ O ₅	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO
	%	%	%	%	%	%
Fécule comm ^{ce} n° 1	0,25	0,16				
— n° 2	0,36					
— n° 3 (marque Minerve).	0,34	0,12	0,09	0,014	0,08	
— n° 4	0,34	0,12	0,15	0,028	0,018	
— n° 5 (marque Heudebert)	0,28	0,09	0,35	0,035	0,07	0,018
— lavée à l'eau distillée . .	0,24					
— n° 2 lav. avec sol. KCl . .	1,00					
— n° 2 lav. avec sol. CO ₃ Ca	0,34					
Riz « brasserie » n° 1	0,17	0,05	0,035	0,03	0,025	
— du commerce n° 1	0,70	0,25	0,10	0,10	0,15	0,016
— n° 2	0,72	0,20	0,06	0,12	0,15	
Mais	0,14	0,05	0,04	0,012	0,034	
— lavé à l'eau distillée . .	0,10	0,04				
Avoine } Gros granules	0,2		0,07	0,015		
} Petits granules	0,3		0,04	0,022		

Dans ce tableau après le pourcentage des cendres rapporté ici au poids d'amidon contenant environ 10 % d'eau, les chiffres en éléments sont exprimés par rapport à ce même poids d'amidon.

Les résultats, pour les cendres totales, sont plus élevés pour l'amidon commercial de riz que pour la fécule de pomme de terre. Par ailleurs, tous ces résultats sont plus forts que ceux obtenus avec des amidons d'orge et de blé.

Il faut remarquer que la minéralisation varie beaucoup suivant le mode de préparation de ces amidons; aussi faut-il rester très prudent dans les conclusions à tirer de ces chiffres. En particulier les amidons de riz « brasserie » contiennent beaucoup moins de cendres que les amidons commerciaux de riz; en effet par suite de leur préparation, ils ont été en contact long et répété avec de l'eau distillée. On peut noter aussi une grande différence dans la composition des féculs commerciales.

La fécule contient une proportion moins élevée de phosphates que les amidons d'orge et de blé et surtout beaucoup plus de

silice; de plus, elle semble contenir plus de potasse et moins de chaux que ces derniers amidons (2 échantillons sur 3).

D'après la composition du riz » brasserie » fabriqué par mes soins, on voit qu'il contient moins de silice que la féculé. Il est à souligner surtout qu'il possède beaucoup plus de potasse (proportionnellement toujours à sa teneur totale en cendres) que tous les autres amidons.

Les deux féculés lavées avec une solution de KCl à 10 % et de CO^3Ca solution saturée ont des minéralisations qui ont varié (mutation d'ions).

Il est bon de faire une remarque importante pour les conclusions ultérieures. La grosseur des granules d'amidons intervient dans le pourcentage des cendres *pour un amidon déterminé*. En effet, la féculé étant beaucoup plus minéralisée que l'amidon de blé, les granules d'amidon de blé de même grosseur que ceux de féculé sont beaucoup moins minéralisés que ces derniers. Je dois signaler que ce fait ne semble pas d'accord avec la théorie de l'adsorption (question de surface pour la répartition des électrolytes dans l'amidon), en tout cas la nature de l'amidon intervient essentiellement.

En comparant tous les tableaux de minéralisation de tous les amidons étudiés, je peux tirer une conclusion d'ordre plus général. Chaque amidon possède une minéralisation propre; pour un amidon déterminé les petits granules contiennent plus de P_2O_5 et plus de K_2O . Cette conclusion concernant les petits granules peut s'étendre à des amidons d'espèce différente; en effet, j'ai montré que le riz à petits granules contient aussi beaucoup plus de K_2O , mais proportionnellement pas plus de P_2O_5 . Par contre, la féculé qui possède, on le sait, de plus gros granules contient comme les gros granules de blé une proportion plus importante de silice.

Sous les réserves indiquées plus haut, en particulier qualité de l'eau de fabrication, on peut dire qu'il y a certaines analogies dans la composition minérale des granules séparés en gros et petits et cela indépendamment de l'espèce de l'amidon : les gros granules contiennent plus de silice et les petits une proportion plus forte de P_2O_5 ; enfin les gros contiennent plus de chaux (à part peut-être la féculé) et les petits toujours plus de potasse.

Amidons solubles préparés par la méthode de Fernbach. — Dans cet amidon on a transformé par traitement chlorhydrique ménagé les phosphates secondaires en phosphates primaires; cet amidon a perdu la propriété de former de l'empois.

Résultats pour leurs cendres :

Orge	Blé	Fécule	Riz
0,12 %	0,13 %	0,12 %	0,2 %
0,1 %		0,18 %	0,24 %
		$\overbrace{\text{SiO}_2 \quad \text{P}_2\text{O}_5}$	
		0,1 %	0,07 %

Ces amidons ne sont pas fortement déminéralisés. En tout cas, on voit qu'il y a très peu de pertes d'anions; cette remarque aura son importance dans les conclusions ultérieures.

Amidons lavés à l'eau distillée. — Enfin voici la minéralisation d'un amidon de blé du lot N° 6 qui a été lavé pendant une semaine à l'eau distillée du laboratoire, pH environ 5,6.

Cendres	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO
0,075	0,025	0,031	0,006

Pour cet amidon la perte de cendres existe tant pour les anions que pour les cations. Je ferai plus tard l'hydrolyse de cet amidon.

Un autre amidon de blé commercial à 0,2 % de cendres a donné après lavages répétés 0,13 % de cendres dont 0,04 % d'acide phosphorique. Par ces lavages une partie de tous les électrolytes disparaît assez régulièrement. En particulier dans le lot d'amidon de blé N° 6 lavé, il y a environ 50 % des divers électrolytes qui ont disparu.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA MINÉRALISATION SUR LES CARACTÈRES PHYSIQUES DES AMIDONS ET SUR LEUR LIQUÉFACTION

1^o Caractères physiques des divers amidons obtenus. Influence
de la minéralisation sur ces caractères.

a) *Densité des amidons.*

Les densités des amidons dans le même état de siccité ont été déterminées à l'aide du densimètre Bianchi utilisé pour la densité des poudres. Dans un œuf métallique contenant du mercure, on remplace une partie de ce mercure par un même volume d'amidon. On calcule ensuite la densité réelle de l'amidon par le rapport des poids de cet œuf rempli d'abord totalement de mercure, puis rempli de mercure et d'un volume connu d'amidon. Cet œuf communique avec un tube barométrique indicateur du vide réalisé dans l'appareil. Les deux déterminations doivent être faites sous la même pression. Pour obtenir une pression déterminée, plusieurs pompages sont nécessaires par suite de la finesse de l'amidon. Les résultats obtenus sont les suivants :

		Densité mesurée
Amidon d'orge bien séparé	Gros granules.....	1,06
	Petits granules....	1,18

Parmi les amidons étudiés la fécule a la densité la plus forte : 1,28. Les amidons de blé ont une densité plus faible que celle des amidons d'orge.

On voit par ce résultat que les petits granules ont une densité plus forte que les gros, ce qui est confirmé par l'étude de leurs cendres.

b) *Examen des amidons en lumière polarisée.*

Les examens microscopiques des granules d'amidons de toutes sortes en lumière polarisée ont toujours montré la croix noire

caractéristique, même pour des granules d'amidons lavés, donc partiellement déminéralisés. De plus, les couches concentriques, très visibles en lumière polarisée autour du hile du granule, m'ont apparu aussi nettes dans les amidons lavés : alternativement plus sombres et plus claires. Il semble donc que les électrolytes formant l'amylopectine ne jouent aucun rôle dans cet aspect.

c) *Empois des amidons.*

J'ai fait des empois des divers amidons dans des conditions identiques; suspensions à 3 % d'amidon continuellement agitées et portées à des températures de plus en plus élevées. Le chauffage du bain-marie avait été réglé pour que la température des suspensions s'élève d'un degré en deux minutes.

J'ai suivi la formation de ces empois au microscope, et, plus facilement, par la variation de viscosité qui est très nette en opérant avec des suspensions plus concentrées en amidon.

J'ai vérifié que pour une même espèce d'amidon, les gros granules s'empèsent à une température inférieure à celle nécessaire pour empeser les petits. Ainsi pour l'amidon de blé, les gros granules commencent à s'empeser vers 60°; à 85° il y a encore des petits granules non empesés.

Les conditions d'empesage pour l'amidon d'orge sont sensiblement les mêmes que pour l'amidon de blé, c'est-à-dire qu'il s'empèse à une température comprise entre 65 et 80°.

La fécule s'empèse à des températures comprises entre 55 et 65°; on sait que la fécule possède, parmi tous les amidons, les plus gros granules. L'amidon de riz, à très petits granules, s'empèse généralement entre 80 et 85°.

Mes travaux m'amènent à conclure que dans cette question la grosseur des granules importe certainement dans une certaine mesure indépendamment de l'espèce de l'amidon.

Pour un amidon déterminé, la minéralisation joue un rôle dans la température d'empesage comme dans la viscosité des empois (1). J'ai trouvé que les amidons lavés s'empèsent à une température légèrement inférieure; par exemple un amidon d'orge s'empèse à 72°, ce même amidon, lavé pendant une semaine, s'empèse à 70°. Il faut ajouter que ces minéralisations différentes

agissent aussi sur le pH et de ce fait influencent aussi la viscosité. En effet, j'ai constaté enfin l'influence signalée par différents auteurs des électrolytes mieux du pH sur les températures d'empesage.

2° Liquéfaction des amidons.

La liquéfaction de l'amidon empesé est, on le sait, le premier stade de l'hydrolyse de cet amidon. Il était rationnel d'étudier d'abord l'influence de la minéralisation sur cette liquéfaction pour les amidons dont la minéralisation a été étudiée précédemment.

J'ai donc étudié cette influence : sur des amidons de même nature séparés en gros et petits granules, et sur des amidons de nature différente (gros et petits granules).

Les méthodes de détermination du pouvoir liquéfiant sont très nombreuses (98), malheureusement elles ne peuvent être rigoureuses.

La méthode que j'ai employée est celle d'EFFRONT (97) légèrement modifiée.

Une infusion de 50 gr. du même malt dans 250 centimètres cubes d'eau distillée était maintenue à 50° pendant une demi-heure. Par ailleurs je délayais 7 gr. de divers amidons dans 70 centimètres cubes d'eau distillée; 10 cc. de cette suspension était introduite dans un tube à essai de 20 mm. de diamètre avec 0,5-0,6-0,7 à 1 cc. de l'infusion filtrée. Je complétais à 12 cc. avec de l'eau distillée et 1 cc. de tampon à 4,7 et je portais ensuite à 80°, température prise dans le tube à essais, en agitant les tubes les uns après les autres dans un bain-marie très chaud. Ces tubes étaient disposés ensuite dans un 2° bain-marie réglé à 80° où ils stationnaient 10 minutes, puis ils étaient refroidis sous un courant d'eau froide; enfin je les retournais les uns après les autres après les avoir additionnés d'un cc. de solution de fuschine pour me rendre compte si l'amidon était liquéfié.

Il ne faut pas oublier que le pH influe sur la viscosité. Aussi ai-je ajouté, comme je viens de le dire, avant l'empesage 1 cc. de tampon de Walpoole (mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium pH = 4,7).

Les différences sont à peine appréciables entre la liquéfaction des gros granules et celle des petits pour un même amidon. Les gros granules se liquéfient un peu plus rapidement — tube à 0,5 cc. d'infusion liquéfié — pour les petits tube liquéfié : 0,6 cc.

En opérant de la même façon avec des amidons de diverses natures, le résultat le plus important, c'est que la fécule se liquéfie environ dix fois plus vite que les autres amidons : il faut une quantité environ dix fois plus petite de la même infusion de malt pour liquéfier une quantité déterminée de fécule que pour liquéfier la même quantité d'un autre amidon.

Je n'ai pas trouvé de différence nette au sujet de l'influence de la réaction du milieu entre les diverses espèces d'amidon. La liquéfaction commence à un pH légèrement inférieur à 4 et se termine au pH d'environ 8 avec un maximum autour de 6, cela pour tous les amidons étudiés.

Les amidons lavés avec des solutions d'électrolytes : carbonate de calcium; chlorure de potassium à 10 % (j'en ai déjà parlé au chapitre 2) dont la minéralisation a varié de façon notable — mutation de cations — ont donné des différences assez nettes à la liquéfaction, dans des milieux non tamponnés. Il faut remarquer que dans ces conditions la réaction du milieu était certainement influencée par des minéralisations différentes; en effet pour ces dernières liquéfactions le pH varie entre 6,1 et 6,3. Il semble néanmoins qu'il y a une légère influence de la minéralisation sur la liquéfaction, indépendante de celle du pH.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA MINÉRALISATION DANS L'HYDROLYSE DE L'AMIDON

Mes études sur l'influence, dans l'hydrolyse, de la minéralisation des amidons — minéralisations étudiées en détail aux chapitres 1 et 2 — ont été faites de la façon suivante :

- 1°. — Amidons de même nature différemment minéralisés.
- 2°. — Amidons de même nature séparés en gros et petits granules.
- 3°. — Amidons d'espèces différentes.
- 4°. — Hydrolyse après empesage des amidons à plus haute température.

1° Amidons de même nature différemment minéralisés.

Je rappelle que les résultats d'hydrolyses obtenus à partir de la première série d'amidons étudiés provenant d'orges cultivées sur le sol de La Harpe ont été identiques; il est vrai que les minéralisations de ces amidons n'étaient pas différentes. Dans ces hydrolyses à 60° j'ai obtenu pour tous les essais au moment de la disparition de l'amidon à l'iode, 80 % de maltose par rapport au poids de l'amidon sec initial; je dois déjà ajouter que la quantité de sucres augmentait peu après la disparition de l'amidon constatée à l'iode.

Les hydrolyses effectuées sur la deuxième série d'amidons provenant d'orges cultivées dans des régions différentes (voir deuxième série, chapitre I^{er}) et différemment minéralisés, ont été faites de la façon suivante :

J'ai opéré sur trois grammes d'amidon contenant en moyenne dix pour cent d'eau empesés à 120° pendant vingt minutes dans 150 cc. d'eau distillée. Après refroidissement j'ai ajouté 0,6 gramme de diastase « puriss » Merck. Le dosage du maltose a été fait par la méthode de Bertrand.

La première série d'hydrolyses a été conduite dans un bain-marie réglé à 60°. La disparition de l'amidon a eu lieu entre

45 et 55 minutes après le début de l'opération. Les poids de sucre trouvés sont indiqués dans le tableau suivant.

	Temps en minutes	
	50 m.	110 m.
N° 2 Viterne.....	1,94 gr.	2,05 gr.
N° 4 Boisseaux.....	1,82 —	1,95 —
N° 7 Alayrac.....	1,90 —	2,00 —

En opérant l'hydrolyse à 45° et en employant 0,15 grammes de diastase « puriss » toutes conditions égales par ailleurs, les résultats sont les suivants :

		Temps en minutes			
	2 m.	10 m.	30 m.	90 m.	
N ^o 2 Viterne . . .	1,3 gr.	1,45 gr.	1,55 gr.	1,92 gr.	
N ^o 4 Boisseaux . .	1,05 —	1,25 —	1,40 —	1,80 —	
N ^o 7 Alayrac . . .	1,15 —	1,30 —	1,50 —	1,88 —	

Les différences sont nettes entre ces amidons. Les pH étaient compris entre 6 et 6,3.

J'ai imposé alors le même pH aux hydrolyses en tamponnant avec un mélange de phosphates. En opérant avec les mêmes amidons, à 45° et avec 0,6 gramme de diastase « puriss », les autres conditions étant les mêmes, j'ai obtenu la disparition de l'amidon à l'iode au bout de 4 heures. Les quantités de maltose formé sont les suivantes :

	pH	Temps en minutes	
		15 m.	240 m.
N° 2 Viterne.....	5,95	1,7 gr.	2,15 gr.
N° 4 Boisseaux.....	5,9	1,7 —	2,14 —
N° 7 Alayrac.....	5,9	1,72 —	2,15 —

Pour des amidons de même nature, le fait d'avoir le même pH donne exactement les mêmes résultats, malgré les différences de minéralisation.

2° Amidons de même nature séparés en gros et petits granules.

En étudiant ici l'influence de la différence de minéralisation entre gros et petits granules dans leur hydrolyse, je cherchais

aussi l'influence de la grosseur des granules sur l'hydrolyse en dehors de toute question de minéralisation.

Dans cette partie du travail et dans celle qui suit et qui concerne l'influence de la nature de l'amidon sur l'hydrolyse j'ai opéré avec les méthodes de travail suivantes :

Le tampon à l'acétate utilisé est celui de Walpole formé par un mélange d'acide acétique et acétate de sodium pH = 4,7.

Le tampon qui donne le pH 6 est celui de Sørensen formé par un mélange de phosphate monopotassique et de phosphate disodique N/15.

Toutes les hydrolyses ont été faites dans des béchers en pyrex de 400 cc. dans lesquels des agitateurs en verre tournent pendant toute la durée de l'expérience.

Je suis parti de solutions d'amidon (contenant 10 % d'eau) à 3 grammes dans 150 cc. d'eau distillée. J'ai fait l'empesage en portant le liquide d'abord à 80° en agitant, puis à l'autoclave dans des conditions bien déterminées (30 minutes à 100°). Après refroidissement j'ai ajouté les tampons et placé les béchers au bain-marie, à une température telle que, après addition de la solution diastasique, sitôt les agitateurs en mouvement, j'obtienne rigoureusement la température d'expérience. J'ai additionné ensuite d'une certaine quantité d'eau distillée la solution de tampons pour avoir exactement 240 cc dans chaque bécher après introduction de la solution diastasique.

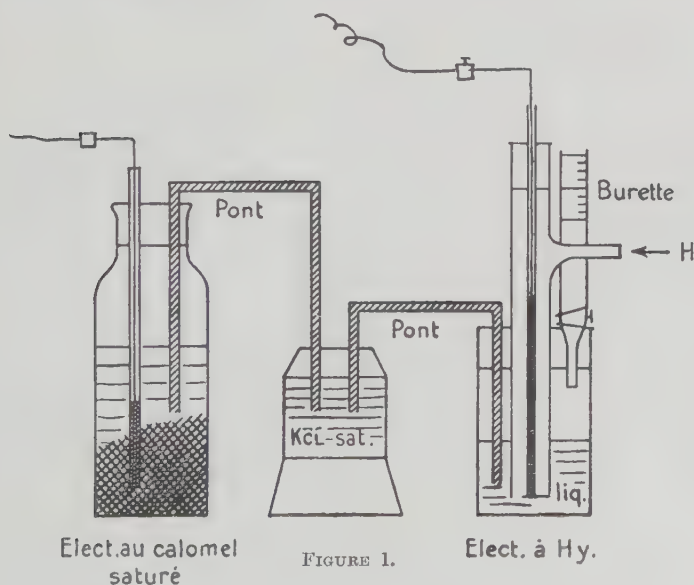
J'ai utilisé pour les hydrolyses la diastase « puriss » Merck, dont j'ai fréquemment contrôlé la teneur en cendres, et des infusions d'un malt type (1 cc. d'infusion correspond en sucre à 50 mgr. de cuivre). J'ai contrôlé la pureté de ces deux espèces de solutions diastasiques de la façon suivante : en employant une quantité très faible de diastase, il faut avoir proportionnalité absolue d'une part, entre la quantité d'extrait du malt employé et la quantité de maltose produit; d'autre part, pour la même quantité d'amylase, entre la durée et la quantité de maltose produit.

Pour le premier essai, j'ai prélevé 10 cc du liquide en hydrolyse, puis ajouté une goutte de lessive de soude pour arrêter l'action de la diastase; puis je filtre ou mieux centrifuge si besoin est. Après avoir complété à 50 ou à 100 cc, le maltose

est dosé par la méthode de Bertrand. Tous les dosages de sucres ont été faits en double à l'aide d'une solution de permanganate à 1 gr. 66 par litre, les résultats sont donnés en grammes.

Les autres prélèvements ont été faits dans les mêmes conditions après avoir ramené le liquide au volume primitif, diminué de la quantité enlevée par les prélèvements précédents. Les essais qui ont duré plus d'une demi-journée ont été additionnés de quelques gouttes d'essence d'amandes amères pour empêcher l'infection; en outre, le contrôle biologique de ces liquides a été souvent effectué le lendemain au microscope. Dans les expériences faites avec l'infusion de malt, j'ai tenu compte évidemment de la quantité de sucre contenue dans cette infusion.

Détermination du pH. — La réaction du milieu a été déterminée par la méthode électrique et par la méthode colorimétrique. L'appareil colorimétrique est le Hellige-comparator.



Je dirai ici quelques mots sur l'appareillage électrique et en particulier sur un modèle d'électrode à hydrogène bien adapté à la mesure du pH, surtout pour les moûts et les bières, toujours tamponnés.

L'appareillage muni d'un élément étalon permet de ramener au zéro avant de faire la lecture; il comprend en outre un potentiomètre de précision et un galvanomètre sensible. La mise au point de l'électrode à hydrogène est la partie essentielle et délicate de la méthode électrométrique. Dans mes expériences, l'électrode utilisée est celle en cloche de Hildebrand (*fig.1*). C'est un tube en T. Par sa branche horizontale arrive de l'hydrogène; la branche verticale est fermée à sa partie supérieure, par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube abducteur de courant rempli de mercure, dans lequel est soudé, à la partie inférieure, le métal de l'électrode. Il n'est pas nécessaire que le diamètre de cette partie métallique soit très élevé : quelques dixièmes de millimètre suffisent. Ce métal est de l'or iridié qui donne très rapidement un potentiel stable. Elles ont un avantage d'un autre ordre sur les électrodes de platine qui, après un certain temps d'usage, ne donnent plus de potentiel stable et doivent alors être replatinées. L'électrode d'or iridié résiste beaucoup plus longtemps (99) et (100).

La fabrication de l'électrode est assez délicate. L'or ne peut être soudé directement dans le tube abducteur du courant; il faut donc souder le fil d'or à un fil de platine qui pénètre dans le tube; l'iridiage peut se faire sous une faible densité de courant; on obtient alors un dépôt d'iridium lisse, de couleur gris d'acier, l'électrode étant peu encombrante, on peut en réaliser une série réunie à l'électrode de référence.

L'appareil à préparer l'hydrogène de mon installation est du modèle Sainte-Claire Deville de grande capacité. La purification de l'hydrogène se fait par passage dans les flacons successifs suivants : pyrogallol, permanganate acide, permanganate alcalin et enfin eau bouillie. On fait passer le courant de gaz pendant toute la durée de la mesure. Une première lecture est faite après dix minutes environ, puis les suivantes de cinq en cinq minutes. Lorsque le potentiel *est stabilisé*, la mesure est terminée; elle demande de 15 à 20 minutes. Je signale que l'hydrogène commercial en tube ne m'a jamais donné de bons résultats, probablement parce qu'il contient toujours des traces d'oxygène. Les mesures de pH ont été faites à des températures voisines de 15°.

Les hydrolyses des gros et des petits granules d'amidon ont été faits à 45°, à 60°, et à 70°.

Hydrolyses à 45°. — Les résultats les plus intéressants pour les hydrolyses à 45° des amidons d'orge et de blé sont indiqués dans les tableaux suivants N° 3 et N° 4.

Ces résultats nous amènent à des conclusions identiques sur les différences de l'hydrolyse entre gros et petits granules d'amidon aussi bien pour l'amidon d'orge que pour celui de blé.

Il y a des différences dans les milieux non tamponnés; ces différences disparaissent à peu près complètement dans les hydrolyses au même pH. Par conséquent celles existant dans le premier cas proviennent surtout de ce que la minéralisation agit sur la réaction du milieu des infusions.

Le pH le plus favorable à l'hydrolyse est 4,7.

Les différences dans la quantité de sucre produite provenant de ce facteur diminuent à mesure que l'hydrolyse s'avance.

Les hydrolyses faites avec la diastase du malt en excès donnent des résultats qui confirment ceux obtenus avec l'autre diastase. En employant très peu de diastase du malt, les différences à l'hydrolyse sont très petites.

Dès maintenant je signale que le pH des infusions non tamponnées varie toujours un peu au cours de l'hydrolyse. En fin de saccharification il devient un peu plus acide et ses valeurs ont tendance à s'égaliser dans les divers cas. De plus, les variations sont plus grandes avec la diastase du malt qu'avec la diastase « puriss », plus riche en cendres, elles sont encore plus grandes quand on emploie peu de diastase. Je reviendrai sur cette question dans l'étude de l'hydrolyse des amidons de diverses espèces.

TABEAU N° 3

AMIDON D'ORGE

0 gr. 15, diastase "Merck".

HYDROLYSES SANS TAMPON

Première série

	Granules		Granules	
	Gros	Petits	Gros	Petits
pH.....	6,00	5,95	5,98	5,90
Disparition amidon.	1 h. 40	1 h. 40	1 h. 30	1 h. 30
Sucre 10 min.....	1,85	1,90	1,72	1,75
— 1 h. 30.....			2,00	2,00
— 1 h. 45.....	2,12	2,15		
— 16 h. (lend.)..	2,35	2,45	2,45	2,55
pH le lendemain....	5,90	5,80		

HYDROLYSES EN MILIEU TAMPONNÉ

	Gros granules						Petits granules					
	4,75	4,75	5,6	5,8	5,8	6,0	4,75	4,75	5,8	5,8	5,95	6,2
pH.....												
Sucre 10 min.....	1,98	1,90		1,90		1,80	2,00	1,90	1,86		1,75	
— 15 min.....			1,88		1,84					1,86		1,70
— 1 h. 20.....	D. A.	D. A.					D. A.	D. A.				
— 1 h. 30.....		2,15				2,00		2,15			2,00	
— 1 h. 45.....	2,22		D. A.	2,15		D. A.	2,25		2,15	D. A.	D. A.	
— 2 h.....			2,24	D. A.	2,20				D. A.	2,24		2,12
— 6 h.....					D. A.							D. A.
— 16 h.....	2,56	2,65	2,62	2,50	2,56	2,55	2,58	2,65	2,48	2,55	2,52	2,40

D. A. veut dire disparition de l'amidon.

TABLEAU N° 4

AMIDON DE BLÉ

HYDROLYSE SANS TAMPON

(J'ai employé dans cette série 0 gr. 08 de diastase puriss Merck.)

Première série

	N° 1		N° 2		N° 4		N° 5	
	Granules		Granules		Granules		Granules	
	Gros	Petits	Gros	Petits	Gros	Petits	Gros	Petits
pH.....	5,85	5,85	5,82	5,78	6,1	5,8	6,1	6,05
Disparition amidon.....	3 h.	3 h.	3 h.	3 h.	3 h. 30	3 h.	3 h. 30	3 h. 15
Sucre 25 min.....	1,88	1,86	1,86	1,88	1,80	1,84	1,80	1,82
— 3 h. 15.....	2,20	2,18	2,14	2,18	2,20	2,25	2,20	2,22

Deuxième série

HYDROLYSES EN MILIEU TAMPONNÉ

avec 20 cc. de diastase malt.

	N° 4		N° 5	
	Granules		Granules	
	Gros	Petits	Gros	Petits
pH.....	5,7	5,8	5,9	5,8
Disparition amidon.	3 h. 30	3 h. 30	3 h. 30	3 h. 30
Sucre 15 min.....	1,98	1,94	1,90	1,94
— 3 h. 30.....	2,20	2,22	2,20	2,20
— 5 h.....	2,30	2,32	2,28	2,30
pH le soir.....	5,8	5,8	5,8	5,8

HYDROLYSES SANS TAMPON

avec 2 cc. de diastase malt.

	N° 1		N° 3	
	Granules		Granules	
	Gros	Petits	Gros	Petits
pH.....	5,6	5,5	5,6	5,6
Sucre 5 min.....	0,51	0,52	0,53	0,56
— 20 min.....	1,45	1,45	1,45	1,48
pH le soir.....	5,4	5,4	5,5	5,4

HYDROLYSE EN MILIEU TAMPONNÉ

0 gr. 15, diastase "Merck".

	Gros granules						Petits granules					
	N° 1	N° 4	N° 2	N° 1	N° 4	N° 5	N° 1	N° 4	N° 2	N° 4	N° 1	N° 5
pH.....	4,7	4,7	5,82	5,85	6,1	6,1	4,7	4,7	5,78	5,8	5,85	6,05
Sucre 25 min.....	1,92	1,94	1,86	1,88	1,80	1,80	1,92	1,92	1,88	1,84	1,86	1,82
— 2 h. 45.....	D. A.	D. A.					D. A.	D. A.				
— 3 h.....			D. A.	D. A.					D. A.	D. A.	D. A.	D. A.
— 3 h. 15.....			2,14	2,20	2,20	2,20			2,18	2,25	2,18	2,22
— 3 h. 30.....					D. A.	D. A.						
— 4 h. 30.....	2,38	2,34					2,36	2,38				
— 16 h.....	2,64			2,50	2,55	2,55	2,66				2,58	

Hydrolyse à 60°. — J'ai déjà trouvé des différences plus appréciables dans les milieux non tamponnés dans les saccharifications à 60° que dans celles à 45° pour les gros et petits granules du même amidon.

Les résultats d'hydrolyse d'amidon d'orge en tamponnant sont indiqués dans le tableau suivant (j'ai utilisé une infusion de diastase du malt en quantité suffisante pour obtenir la disparition d'amidon) :

	Gros granules				Petits granules			
pH.....	4,7		6,0		4,7		6,0	
15 min.....	1,86	1,82	1,84	1,86	1,94	1,88	1,86	1,8
3 h.....			D.A.	D.A.				
4 h.....					D.A.	D.A.		
6 h.....	2,06	2,0	2,12	2,10	2,12	2,06	2,04	2,0
	D.A.	D.A.					D.A.	

A cette température le pH optimum pour les gros granules est compris entre 5,8 et 6; l'optimum pour les petits reste encore autour de 4,7.

En ramenant au même pH les infusions des gros et des petits granules j'ai trouvé une différence entre eux moins nette que dans les milieux non tamponnés, mais encore sensible. Les petits granules donnent moins de sucre que les gros, en particulier au pH 6; au pH 4,7 qui leur est favorable ils donnent en fin d'hydrolyse autant de sucre que les gros.

En opérant avec très peu de diastase, les résultats montrent que le pH 6 est aussi plus favorable dans les hydrolyses des petits granules, moins nettement néanmoins que dans celles des gros. De plus, dans ces débuts d'hydrolyses, j'ai trouvé plus de différence entre les gros et les petits granules dans les quantités de sucre produites.

Les conclusions résultant de l'hydrolyse des gros et des petits granules d'amidon de blé sont les mêmes que ces dernières concernant l'amidon d'orge.

Hydrolyses à 70°. — Les résultats trouvés en opérant avec l'amidon de blé sont indiqués dans le tableau suivant :

	Gros granules				Petits granules			
pH.....	4,7		6		4,7		6	
15 min.....	1,08	1,04	1,35	1,42	1,06	1,08	1,3	1,25
1 h.....	1,16	1,08	1,42	1,45	1,12	1,10	1,32	1,28

La rapidité de l'hydrolyse au pH moins acide est beaucoup plus nette qu'à 60° surtout pour les gros granules; au pH 4,7 les deux sortes de granule donnent la même quantité de sucre.

Ces conclusions sont valables pour l'amidon d'orge comme pour l'amidon de blé.

3° Amidons d'espèces différentes.

J'ai continué l'étude des hydrolyses en l'étendant à des amidons achetés dans le commerce (fécule, riz, maïs) ou préparés par mes soins; à ceux dont j'ai étudié la minéralisation. Les premiers résultats m'ont indiqué qu'il existait de légères différences entre les divers amidons en opérant au même pH.

J'ai d'abord étudié dans le cas de tous ces amidons de diverses espèces ce que devient la conclusion trouvée jusqu'ici que la minéralisation joue dans la limite où elle modifie le pH.

A cet effet j'ai fait d'abord l'hydrolyse de l'amidon de blé lavé N° 6 (partiellement déminéralisé) et celle des amidons de blé non lavés. Je n'ai trouvé aucune différence dans ces hydrolyses. Il en a été de même en faisant l'hydrolyse au même pH d'un amidon de riz lavé et du même amidon non lavé. Je dois signaler néanmoins que les amidons lavés donnent un peu moins de sucre que les autres.

L'étude de l'hydrolyse des amidons solubles m'a paru aussi intéressante, car la minéralisation de ces amidons est réduite et leur hydrolyse ne comporte qu'une saccharification sans liquéfaction. Les résultats trouvés me conduisent à la conclusion qu'il n'y a pas de différences appréciables dans l'hydrolyse entre les amidons solubles, en particulier les féculs et les amidons ordinaires, dans les milieux tamponnés 4,7 et 5,6.

J'ai montré précédemment que la fécule se liquéfie beaucoup plus facilement que les autres amidons. Cette facilité de liquéfaction pourrait expliquer sa plus grande vitesse d'hydrolyse que l'on verra plus loin. En réalité cette raison a peu d'importance, car, je viens de le dire, l'hydrolyse de la fécule est aussi rapide que celle de la fécule soluble qui a perdu la faculté de former un empois. On voit plutôt là la grande rapidité de la liquéfaction par rapport à la saccharification totale.

Dans toutes les hydrolyses effectuées jusqu'ici l'influence de la minéralisation propre des amidons pouvait être masquée, du fait de l'emploi d'une forte proportion de diastase dont les sels sont aussi des électrolytes (la diastase « puriss » Merck contient 8 % de cendres) et même dans les essais tamponnés où l'on ajoute des électrolytes.

Avant d'entrer dans l'étude systématique de l'hydrolyse de divers amidons (espèce) suivant le pH et la température, je tiens à étudier l'hydrolyse de ces amidons avec très peu de diastase du malt pour y montrer d'une autre manière que l'action du pH est liée directement à celle de la minéralisation et demeure capitale dans toute action d'électrolyte sur l'hydrolyse.

Aussi j'ai effectué ces hydrolyses sur divers amidons en ramenant au même pH non par addition de tampon, mais par addition d'acide ou d'alcali. Voici les résultats obtenus (j'ai ajouté 0,75 cc d'infusion de malt dont 1 cc correspond à 54 mmg. de cuivre).

Fécule ordinaire + 1,8 cc. HCl $\frac{N}{100}$		Fécule ordinaire	Fécule soluble	Fécule soluble + tampon
pH.....	5,2	5,4	4,8	4,8
Sucre : 5 min..	0,60	0,40	0,52	0,50
— 20 min..		1,20	1,32	1,32
pH 3 h....	5,4	5,2	4,7	4,8
Sucre : 16 h....	2,05	1,90	1,80	1,92
pH 16 h....	5,42	4,8	4,85	4,85

Au cours de l'hydrolyse le pH a varié dans ces essais sauf dans celui de la quatrième colonne tamponné à l'acétate qui avait de ce fait reçu une dose supplémentaire d'électrolyte.

En particulier dans la fécule ordinaire la plus minéralisée le pH diminue de 5,4 à 4,8, ce qui amène la dose de sucre, plus petite au début que celle de la fécule soluble, plus forte qu'elle à la fin. L'expérience faite avec la fécule additionnée d'acide chlorhydrique pour amener son pH à celui de l'amidon soluble moins minéralisé ne peut-être concluante puisque la réaction du milieu a varié.

J'ai étudié aussi l'influence de l'addition de sel qui modifie le pH, notamment des hydrolyses avec très peu de diastase. J'obtiens avec la même quantité de diastase que précédemment aux mêmes conditions par ailleurs les résultats suivants :

	N° 1 Fécule ordin. + tampon acétate	N° 2 Fécule ordin. + tampon phosphates	Fécule ordin. + 0,25 gr. NaCl	Fécule ordin. +0,25 gr. NaCl + tamp. phos.
pH initial.....	4,75	4,8	5,0	5,0
Sucre : 5 min.	0,36	0,36	0,40	0,40
pH 30 min.	4,8	4,9	4,8	4,92
Sucre : 16 h...	2,10	2,10	2,00	2,05
pH 16 h...	4,9	4,9	4,75	4,95

Le seul essai dont le pH ait varié est celui avec addition de chlorure de sodium sans tampon. Le chlorure de sodium est en général considéré comme activant de l'hydrolyse, mais il ne faut pas oublier qu'il modifie la réaction du milieu qui, elle, reste capitale. Lorsqu'on tamponne, seule la valeur du pH semble intervenir. Ainsi dans les essais N° 1 et N° 2, où la nature du tampon est différente, le même pH donne exactement la même dose de sucre.

Il y a sans doute quelques actions spécifiques d'anions ou de cations sur l'hydrolyse, mais à mon sens la question du pH reste capitale. L'étude approfondie de ces influences est très difficile, car ces additions d'électrolytes modifient certainement le pH qui, de plus, ne reste pas constant au cours de l'hydrolyse, surtout quand on opère avec peu de diastase.

Enfin à ce sujet j'ajouterai que j'ai fait des hydrolyses avec le même amidon, à la même température, avec le même pH obtenu au moyen d'électrolytes différents. Le pH choisi était

4,7 obtenu d'une part avec le mélange d'acide chlorhydrique et de phtalate acide de potassium, d'autre part avec le tampon à l'acétate. Je n'ai eu aucune différence appréciable à l'hydrolyse.

HYDROLYSES SYSTÉMATIQUES DE DIVERSES ESPÈCES D'AMIDON
EN FONCTION DU PH ET DE LA TEMPÉRATURE

Hydrolyses à 45°. — Conditions habituelles d'expérience — 3 gr. d'amidon — 0,2 gr. de diastase. Résultats : tableaux N° 5, N° 6 et N° 6 bis.

Les pH plus acides que 4,7 ont été obtenus avec des mélanges d'acide chlorhydrique et de phtalate acide de potassium, les pH moins acides avec des mélanges de phosphates monopotassique et disodique.

Enfin j'ai traduit ces tableaux par des courbes dans la figure 2.

L'indication générale découlant de ces tableaux est qu'il y a peu de différence dans l'hydrolyse entre les divers amidons. La fécule seule diffère plus nettement des autres; elle se saccharifie plus vite et donne plus de sucre à l'hydrolyse. De plus, on peut souligner que pour elle la coloration donnée à l'iode diffère suivant les pH utilisés.

En fin de saccharification, les différences entre la fécule et les amidons de blé et d'orge ont presque disparu. Au bout de six heures, il y a pour la fécule 95% d'amidon sec transformé en maltose et 92 % environ pour les amidons de blé et d'orge.

Pour l'amidon d'orge l'optimum de réaction pour son hydrolyse est d'environ 4,7. A la fin de l'hydrolyse ce pH optimum paraît se déplacer vers la zone moins acide; en effet, on voit qu'il se forme autant de sucre au pH 4,7 qu'au pH 5,5.

Il y a très peu de différence à l'hydrolyse entre l'amidon d'orge et l'amidon de blé. Dans la zone plus acide, on trouve un peu plus de sucre avec l'amidon de blé qu'avec l'amidon d'orge.

L'amidon de riz donne un peu moins de sucre à l'hydrolyse que les deux amidons précédents. L'optimum de réaction pour cet amidon est plus nettement autour de 4,6. A partir de ce pH vers la zone moins acide la quantité de sucre diminue pour lui un peu plus que pour les amidons d'orge et de blé.

TABLEAU N° 5
N° 1. — AMIDON D'ORGE

pH	3,1	3,35	3,7	4,0	4,2	4,7	5,0	5,6	6,0	6,45	6,95	7,4	7,8	9,0
Sucre après 15 m...	0,25	0,9	1,78		1,75	1,9	1,86	1,8	1,76	1,65	1,55	1,4	1,26	traces
— 30 m...														
— 2 h...														
— 2 h. 40.														
— 3 h...								D. A.						
— 6 h...				2,0	2,14	2,60	2,50		2,4 2,52	D. A. 2,4	D. A. 2,34	1,92	1,74	
— 16 h...	1,5	1,9	2,0	2,2				2,56						

N° 2. — AMIDON DE BLÉ

pH	3,1	3,3	3,7	4,05	4,3	4,7	5,0	5,45	5,8	6,45	6,95	7,4	7,8	8,6
Sucre après 15 m...	0,4	1,0	1,88		1,84	1,92	1,9	1,86	1,75	1,62	1,55	1,4	1,3	0,26
— 30 m...														
— 2 h. 15.														
— 2 h. 30.														
— 3 h...								D. A.						
— 6 h...				2,06	2,5	2,56	2,55	2,53	D. A. 2,42	D. A. 2,33		1,9	1,65	0,36
— 16 h...	0,92	1,87 ₅	2,08	2,3	2,56			2,56			2,25			

TABLEAU N° 6
N° 3. — AMIDON DE RIZ

pH	3,1	3,3	3,76	4,1	4,35	4,6	5,0	5,5	5,65	6,45	6,95	7,4	8,0	9,0
Sucre après 15 m...	0,18	0,92			1,75	1,85	1,82	1,75	1,7	1,55		1,38	1,3	pas de sucre
— 30 m...			1,75											
— 2 h. 30.														
— 3 h....														
— 6 h....				2,0	D. A.	D. A.	D. A.	D. A.	D. A.	D. A.				
— 16 h....	1,5	1,85	2,05	2,3	2,4	2,5	2,5	2,45	2,38	2,3	2,28	1,9	1,7	

N° 4. — AMIDON DE MAIS

pH	3,1	4,3	4,7	6,0	6,8	7,7	9,2
Sucre après 15 m...	0,18						
— 1 h. 30..			2,0	1,84	1,7	1,45	traces
— 3 h....		D. A.	D. A.				
— 6 h....			2,55	2,25	2,05	1,64	

TABLEAU N° 6 bis

N° 5. — FÉCULE DE POMME DE TERRE

pH	3,1	3,3	3,9	4,05	4,2	4,6	5,0	5,5	5,7	6,4	6,98	7,4	8,0	8,2
Sucre après 15 m...	0,5	0,9			2,08	2,12	2,1	2,00	1,95	1,82	1,7	1,64	0,3	0,1
— 20 m...						D. A.	D. A.							
— 30 m...								D. A.	D. A.	D. A.				
— 40 m...														
— 1 h. 15.														
— 3 h....			1,9	2,05	D. A.						D. A.			
— 4 h....												D. A.		
— 6 h....					2,45	2,6	2,56	2,5	2,45			2,1	0,8	0,2
— 16 h....	0,9	1,94	2,15	2,3						2,5	2,34			

Il résulte en outre de ces tableaux que la disparition de l'amidon de même nature a lieu à tous les pH utilisés quand il s'est formé la même quantité de sucre. J'ai trouvé par ailleurs que cela était indépendant de la quantité de diastase utilisée. Quand on note la disparition de l'amidon à l'iode, sa nature n'importe pas pour le rapport de maltose existant à ce moment sur la quantité maximum pouvant se former. Seule la fécule semble faire exception; il est vrai que pour elle la disparition de l'amidon est plus difficile à saisir. En effet, elle donne à l'hydrolyse des produits intermédiaires qui donnent avec l'iode des colorations différant peu de la coloration de cette solution elle-même. On sait de plus que cette coloration diffère suivant les pH utilisés.

Les courbes des hydrolyses d'amidon d'orge se ressemblent beaucoup. La courbe se rapportant à l'amidon de riz a un maximum plus net. Pour la fécule au contraire la courbe est plus aplatie entre les limites de pH 4,3 à 6.

Hydrolyses à 60°. — J'ai opéré dans les mêmes conditions générales d'expériences avec 0,2 gramme de diastase Merck.

Pour les quatre amidons étudiés : orge, blé, riz et fécule, les résultats sont indiqués dans le tableau N° 7. De plus, ils sont figurés pour le début de l'hydrolyse dans les courbes de la figure 3.

Il y a des différences très nettes entre les amidons dans ces milieux tamponnés surtout au début de l'hydrolyse.

De plus, il en résulte un fait déjà signalé : pour les amidons d'orge, de blé, de fécule, les pH optimum pour l'action de la diastase, à 60°, se déplacent vers la zone moins acide, 5,8 à 6; pour la fécule, ce déplacement est le plus marqué. De plus, aux pH plus acides, la quantité de sucre est maximum dès le début de l'hydrolyse. Pour l'amidon de blé, l'hydrolyse complète au pH optimum donne 85 % à 86 % de sucre par rapport à l'amidon sec. Pour l'amidon d'orge et l'amidon de riz, la dose de sucre est un peu moins forte. La fécule donne toujours la plus grande quantité au pH optimum (88 % de sucre par rapport à l'amidon sec).

Pour la fécule à 60°, la disparition de l'amidon a lieu plus rapidement que pour les amidons de blé et d'orge. Les différences sont moins grandes qu'en opérant à 45°.

TABLEAU N° 7

AMIDON D'ORGE

pH.....	3,6	4,7	6,0	6,6	7,5
Sucre : 15 min.....	0,21	1,96	1,98	1,52	0,30
— 2 h. 30.....			D. A.		
— 4 h.....		D. A.			
— 6 h.....	0,30	2,20	2,26	2,00	0,50

AMIDON DE BLÉ

pH.....	3,7	4,3	4,7	5,8	6,7	7,5
Sucre : 15 m..	0,15	1,80	2,00	2,06	1,75	0,18
— 3 h..				D. A.		
— 5 h..			D. A.			
— 6 h..	0,38	1,82	2,26	2,34	2,20	0,30

AMIDON DE RIZ

pH.....	3,9	4,4	4,8	6,0	6,75	7,6
Sucre : 15 m..	1,15	1,85	1,90	1,85	1,70	0,38
— 1 h. 30			D. A.			
— 3 h...				D. A.		
— 6 h...		D. A.				
— 16 h...	1,50	2,15	2,24	2,14	1,85	0,46

AMIDON DE FÉCULE

pH.....	3,6	4,2	4,7	6,0	6,8	8,0
Sucre : 15 m..	0,35	2,00	2,10	2,15	2,00	0,30
— 30 m..			D. A.	D. A.		
— 2 h. 30					D. A.	
— 6 h...	0,35	2,02	2,20	2,40	2,30	0,80

L'amidon de maïs donne dans l'hydrolyse à 60° autant de sucre que la fécule, sauf entre les pH 4,7 et 6,0.

De l'hydrolyse de l'amidon de riz, ressort un fait important; il se comporte ici différemment des autres amidons. Au bout

de 15 minutes d'hydrolyse, il donne un peu plus de sucre au pH 4,7 qu'au pH 6,0 et vers la fin de l'hydrolyse cet optimum de pH 4,7 s'affirme de plus en plus. Il faut noter également qu'au pH 4,7 la disparition de l'amidon pour le riz, se produit plus rapidement que pour la fécule.

J'ai fait des hydrolyses avec une diastase préparée au laboratoire à partir d'infusion de mal que j'ai précipitée par addition d'alcool à 95°. La diastase a été ensuite dissoute dans l'eau et j'ai gardé dans des ampoules scellées dans le vide, une quantité suffisante de cette solution diastasique pour faire une série d'essais. Les résultats obtenus dans ces conditions confirment ceux déjà obtenus.

Tous ces résultats apparaissent beaucoup mieux dans les courbes de la figure 3.

J'ai trouvé des résultats plutôt élevés dans les hydrolyses à 60°. Je ferai remarquer à ce sujet que j'ai toujours opéré, à moins d'indications spéciales, avec une quantité de diastase en excès qui augmente on le sait la quantité de sucre produite.

Hydrolyses à 70°. — J'ai fait les expériences dans les mêmes conditions qu'à 60°. Ci-joint le tableau des hydrolyses des divers amidons suivant le pH.

ORGE					
pH.....	3,6	4,7	5,9	6,6	7,6
Sucre : 15 min.....	Traces	1,34	1,92	0,70	0,14
— 6 h.....	d°	1,48	1,86	0,76	0,18
BLÉ					
Sucre : 15 min.....	Traces	1,50	1,90	0,72	0,14
— 6 h.....	d°	1,80	2,00	0,76	0,20
RIZ					
Sucre : 15 min.....	0,14	1,83	1,74	0,60	0,14
— 6 h.....	0,16	1,95	1,82	0,77	0,16
FÉCULE					
Sucre : 15 min.....	0,08	1,60	1,86	0,84	0,18
— 6 h.....	0,12	1,78	2,10	1,10	0,20

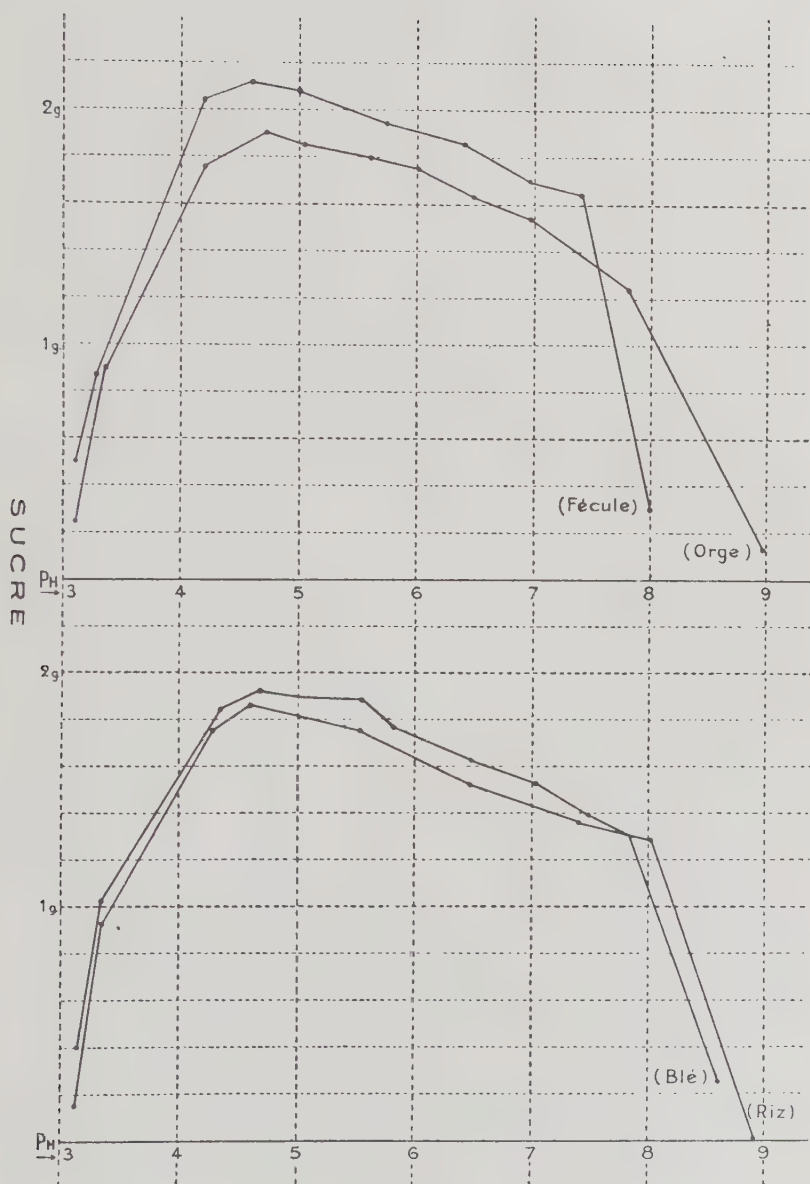


FIG. 2.

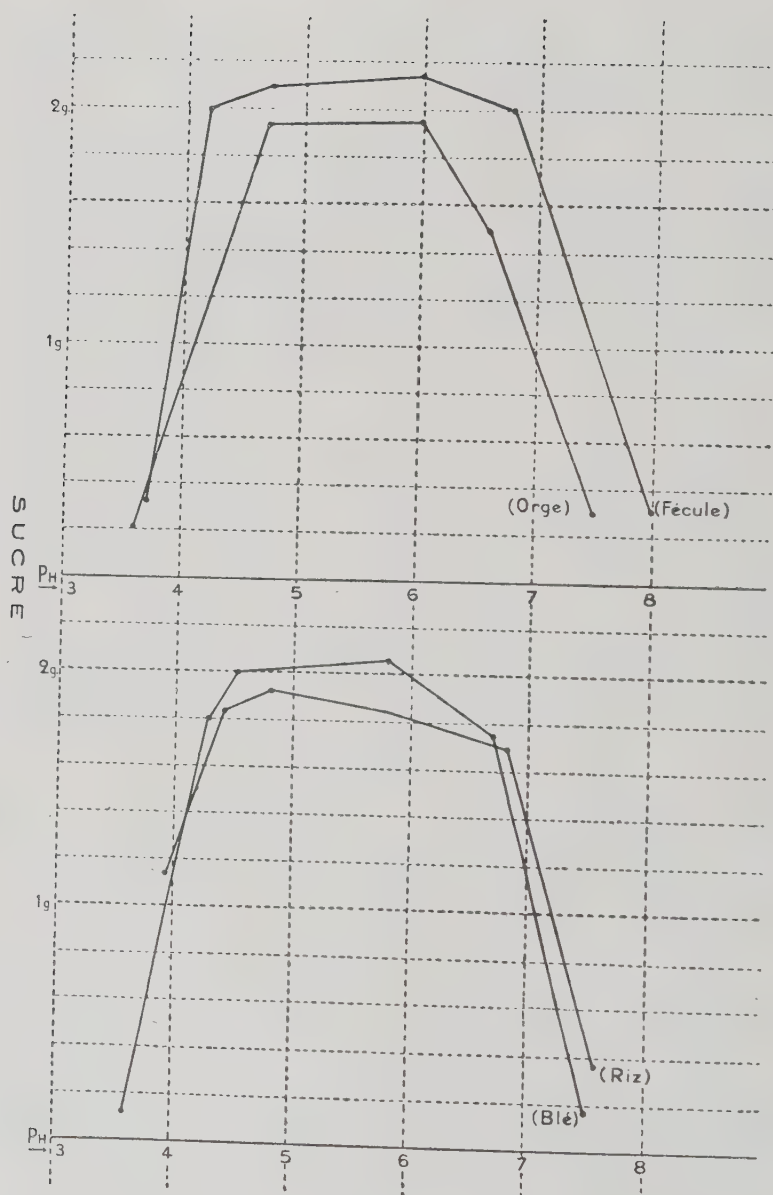


FIG. 3

Il en ressort que dans les hydrolyses de ces divers amidons, le pH optimum d'action diastasique est déplacé vers la même zone moins acide et plus nettement qu'à 60°. Le riz seul a une hydrolyse plus avancée à 4,7; ce caractère est ici plus marqué que dans l'hydrolyse à 60°. La fécule donne toujours plus de sucre à l'hydrolyse; l'orge en donne un peu moins ici comme le riz : 70 % de l'amidon sec. J'obtiens pour un même amidon beaucoup plus de différence entre les divers pH que dans les hydrolyses aux températures inférieures.

En faisant des courbes, on verrait qu'elles présentent toutes un point d'inflexion entre le pH 6 et le pH 7,6 (l'hydrolyse qui diminue brusquement depuis le pH 6,0 semble se prolonger ensuite jusqu'aux pH moins acides). Les hydrolyses faites avec une diastase extraite d'une infusion de malt confirment l'allure générale de ces courbes. Dans ces hydrolyses à 70°, je n'ai pas obtenu la disparition totale de l'amidon; il eût fallu utiliser une quantité de diastase plus importante.

Les hydrolyses faites avec très peu de diastase du malt à 60 et 70° pour la fécule de pomme de terre et l'amidon de riz, qui m'ont donné des résultats différents quand je traitais avec beaucoup de diastase, m'ont amené ici aux conclusions suivantes. L'hydrolyse diastasique de l'amidon de riz a son optimum à pH 6 comme la fécule; quand l'hydrolyse s'avance, cet optimum se déplace vers le pH 4,7. Dans ce tout début d'hydrolyse il y a néanmoins moins de différence pour l'amidon de riz que pour la fécule, surtout à 70°, entre la quantité de sucre obtenue à 4,7 et celle obtenue à l'optimum 6. Enfin je dois dire qu'ici, comme dans les études d'hydrolyse des gros et des petits granules du même amidon, on a plus de différences qu'en opérant avec beaucoup de diastase : pour tous les pH utilisés entre les divers amidons et pour les deux pH utilisés (4,7 et 6), pour le même amidon, surtout à 70°.

En définitive, en dehors de la question de l'influence de la minéralisation, les faits nouveaux concernant toutes ces hydrolyses sont les suivants :

Les différences entre les gros et les petits granules du même amidon, à peine sensibles dans l'hydrolyse à 45° (milieux tamponnés), s'accroissent quand la température d'hydrolyse est plus

élevée. A 60° les gros granules donnent plus de sucre que les petits au pH 6; au pH 4,7 les quantités produites sont à peu près identiques. Les différences d'hydrolyse entre toutes les espèces d'amidon étudiées sont plus importantes que celles trouvées entre les gros et les petits granules d'un même amidon et s'accroissent de la même façon, c'est-à-dire au fur et à mesure que la température d'hydrolyse s'élève. On a aussi dans ce cas des différences de plus en plus grandes suivant les pH utilisés.

La disparition de l'amidon pour une température déterminée a lieu pour tous les amidons étudiés, quand on a le même rapport de sucre, c'est-à-dire la quantité produite sur la quantité totale pouvant se produire; et cela indépendamment des pH utilisés. A 70° elle a lieu quand on a moins de sucre formé; il n'y a presque plus de sucre à se produire après l'instant où l'on observe la disparition de l'amidon.

La rapidité avec laquelle se produit la disparition de l'amidon indique l'avance de l'hydrolyse. Cela est vrai aussi en brasserie ou on produit l'hydrolyse à des températures successivement croissantes.

L'amidon de riz se conduit très différemment des autres amidons dans l'hydrolyse à 60°, son pH optimum reste 4,7. Il y a certes des analogies à ce sujet entre cet amidon qui a des petits granules et les petits granules d'un amidon quelconque. Ces analogies subsistent quand on opère les hydrolyses avec très peu de diastase; dans ce cas leur manière de se comporter se rapproche de celle des autres amidons; pH optimum des petits granules tend vers 6 optimum des gros. Pour l'amidon de riz même, j'ai trouvé dans ce cas une avance de l'hydrolyse plus marquée au pH 6 que pour la fécule.

Toutes ces différences à l'hydrolyse varient suivant la nature (espèce et grosseur) de l'amidon et la température; cela résulte de phénomènes d'adsorption entre le substrat et la diastase. J'ai fait des essais d'adsorption de la diastase par les amidons de riz et de blé à différents pH; j'ai trouvé que la diastase est adsorbée différemment par l'amidon de riz au début de l'hydrolyse.

PHILIA (101) avait déjà montré qu'il y a des différences dans la manière dont les divers amidons adsorbent la diastase.

Cet effet de la concentration en diastase, sur l'influence du pH dans l'hydrolyse, que j'ai trouvé si manifeste pour l'amidon de riz, demanderait à être étudié pour d'autres réactions du milieu.

Pour approfondir cette question des analogies entre gros et petits granules indépendamment de l'espèce de l'amidon, j'ai fait des hydrolyses de gros granules d'amidon de blé et de petits granules de fécule qui sont peu différents au point de vue grossier. En comparant les résultats, on voit que les différences à l'hydrolyse diminuent, mais la fécule donne toujours plus de sucre, surtout en n'empesant pas au-dessus de 100°. De plus, c'est pour elle qu'il y a les différences les plus petites à l'hydrolyse entre les gros et les petits granules, même dans l'hydrolyse à 60° en ajoutant des tampons. Je vais revenir sans tarder sur la raison de cette anomalie qui est liée à la question de l'empesage des amidons (température et durée).

4° Hydrolyse après empesage des amidons à plus haute température.

Il a déjà été indiqué en particulier par PETIT (102) que la cuisson sous pression de l'empois d'amidon augmente la proportion de sucre produite à l'hydrolyse.

J'avais déjà trouvé que quand on fait l'hydrolyse de divers amidons après les avoir empesés à plus de 100° et pendant plus longtemps, la quantité de sucre s'accroît sensiblement. Pour la fécule de pomme de terre seule je trouvais très peu de différence; cet amidon, on le sait, s'empèse très facilement et bien complètement au-dessous de 100°.

J'ai étudié alors les empesages à 140° pendant une heure des amidons m'ayant donné les différences les plus nettes surtout dans l'hydrolyse à 60°. D'une part j'ai réalisé après cet empesage, dans les autres conditions vues précédemment, à différents pH, les hydrolyses des gros et des petits granules d'amidon. D'autre part j'ai effectué dans les mêmes conditions les saccharifications d'amidon de riz et de fécule de pomme de terre, que l'on a vu si différentes au point de vue pH optimum, surtout dans l'hydrolyse à 60°.

Dans ces conditions : les différences entre gros et petits granules à 60° et à 70° disparaissent presque complètement;

on abaisse considérablement les différences constatées entre l'amidon de riz et la fécule, pour le même pH; et surtout le pH optimum pour l'amidon de riz, dans l'hydrolyse à 60°, devient voisin de 6 comme pour la fécule; enfin, les différences trouvées dans les quantités de sucre pour des pH différents diminuent sensiblement.

En étudiant l'empesage à 140° j'ai vu qu'il ne se formait aucune trace de sucre. De plus la minéralisation des amidons m'a semblé intéressante à étudier après ce traitement. A cet effet, j'ai effectué des dialyses de l'empois traité sur vessie de porc pendant trois jours contre de l'eau bi-distillée et voici le résultat obtenu sur la minéralisation restante :

CENDRES SUR 5 gr. D'AMIDON				
	Riz	Fécule	Blé	
			Gros gran.	Petits gran.
Avant traitem ^t ..	33 mmgr.	26 mmgr.	14 mmgr.	20 mmgr.
	21 et	17 et		
Après traitem ^t ..	22 mmgr.	20 mmgr.	10 mmgr.	14 mmgr.

Ce tableau indique que la disparition des électrolytes a lieu à peu près proportionnellement à la quantité primitive contenue dans les amidons; elle porte tant sur les anions que sur les cations. Le fait le plus marquant résultant de ces études, c'est qu'elles confirment le peu d'importance qu'a la minéralisation dans l'hydrolyse; en effet, malgré la différence de minéralisation après ce traitement, on arriverait à des hydrolyses donnant des résultats presque identiques.

J'ai fait enfin des expériences pour voir si la faible quantité de matière grasse des amidons joue un rôle dans l'hydrolyse. A cet effet, j'ai opéré avec de l'amidon de riz dégraissé à côté d'amidon de riz ordinaire : je n'ai pas trouvé de différence sensible entre les hydrolyses de ces deux amidons.

Je signalerai que des hydrolyses effectuées sur des amidons gardés pendant plusieurs années au laboratoire donnent des résultats qui semblent avoir varié légèrement. Les différences entre les amidons ont diminué.

CONCLUSIONS

MINÉRALISATION DES AMIDONS

La minéralisation des amidons est variable; elle dépend du sol où a été cultivée la céréale dont cet amidon dérive. Il est difficile de donner des chiffres caractéristiques sur la minéralisation originelle des amidons; elle varie trop suivant leur mode de fabrication. Elle est en particulier influencée par l'eau de lavage; par conséquent les minéralisations trouvées sont toujours inférieures aux minéralisations réelles. Cette déminéralisation est inversement proportionnelle à la grosseur des granules.

1) *Orge, blé.* — J'ai mis au point une méthode de préparation de l'amidon d'orge en traitant la farine d'orge par la pepsine commerciale dans un milieu chlohydrique à un pH un peu supérieur à 2. Dans cette fabrication et surtout dans les lévigations successives (séparation de granules), je me suis toujours servi de la même eau distillée (pH voisin de 5,6).

J'ai utilisé cette méthode pour obtenir de l'amidon de riz et de l'amidon d'avoine.

Les amidons de blé contiennent un peu moins de CaO et un peu plus de K²O que ceux d'orge.

Les petits granules sont plus minéralisés que les gros, et cela pour tous les amidons de la même espèce. La répartition des électrolytes est légèrement différente entre gros et petits granules (amidon d'orge et surtout amidon de blé). Pour l'amidon d'orge comme pour l'amidon de blé plus étudié, les gros granules contiennent plus de SiO₂ et de CaO et les petits plus de P₂O₅ et de K₂O.

2) *Autres amidons.* — J'ai étudié les minéralisations de divers amidons commerciaux : maïs - riz - féculs, amidon de riz de ma fabrication, amidon d'avoine et divers amidons lavés avec des solutions d'électrolytes. Dans l'ensemble les minéralisations sont plus élevées pour les amidons de riz et de féculs commerciaux. La fécule possède, on le sait, les plus gros granules; elle

a une minéralisation plus élevée que l'amidon de blé ou d'orge de même grosseur. C'est important pour la théorie d'adsorption qui veut expliquer la liaison entre les électrolytes et la partie glucidique de l'amidon. Je dois donc dire que l'importance de cette adsorption dépend de l'espèce de l'amidon.

En comparant tous les résultats de minéralisation, je peux dire qu'il y a de véritables analogies dans la nature de cette minéralisation qu'il s'agisse de gros ou de petits granules et cela indépendamment de l'espèce de l'amidon. Ainsi tous les petits granules d'amidon : céréales, riz, sont plus riches en potasse et la plupart plus riches en P_2O_5 ; par contre, les gros granules : céréales, féculs, sont plus riches en silice, d'où importance indiscutable de la grosseur des granules.

Il faut remarquer que ces conclusions sont en partie en contradiction avec les avis des botanistes, qui après ZWINKER considèrent qu'il y a des amidons à K_2O (féculs de pomme de terre) et des amidons à chaux (blé). La proportion de chaux dans les féculs varie beaucoup suivant l'origine et la fabrication de ces féculs, la proportion n'est pas inférieure à celle qu'on trouve dans l'amidon de blé. La fécule semble contenir un peu plus de potasse; mais c'est l'amidon de riz qui en contient le plus. Les conclusions concernant les actions de ces minéralisations doivent être moins formelles, car le pourcentage en divers éléments, comme je l'ai dit, varie beaucoup suivant la préparation de l'amidon.

Les minéralisations d'amidons lavés sont moins fortes que celles de ces mêmes amidons non lavés. La diminution porte à la fois sur les anions et sur les cations.

INFLUENCE DE LA MINÉRALISATION SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES AMIDONS

Pour un amidon de même espèce, la minéralisation influe sur les propriétés physiques, en particulier sur la densité. Elle agit aussi certainement sur la température de formation des empois, un peu, me semble-t-il, parce qu'elle modifie le pH de ces empois. Le facteur important pour cette température, c'est la grosseur des granules et cela en partie indépendamment de l'espèce de l'amidon.

Néanmoins il faut bien préciser que la contexture du granule d'amidon dépend de l'origine de l'amidon; aussi toutes ses propriétés physiques en dérivent, en particulier la façon dont les divers amidons s'empèsent.

L'examen microscopique des granules d'amidon lavé, donc déminéralisé, en lumière polarisée, n'indique aucune différence par rapport aux amidons non lavés, en particulier au point de vue de la visibilité des couches concentriques autour du hile.

LIQUÉFACTION DES AMIDONS, INFLUENCE DE LA MINÉRALISATION

Ici le fait vraiment important c'est que la fécule de pomme de terre se liquéfie beaucoup plus facilement que les autres amidons et l'amidon de riz plus difficilement, après avoir été bien empesés l'un et l'autre. A ce sujet mes études me mettent partiellement en contradiction avec SWINKKER qui considère que les amidons à formation potassique comme la fécule ont de ce fait une contexture lamellée plus serrée quand ils sont empesés et se liquéfient plus difficilement. Il est vrai qu'à l'analyse j'ai trouvé beaucoup d'irrégularité dans la teneur en potasse des féculs du commerce, mais cette facilité de liquéfaction était générale pour toutes les féculs étudiées. Il faut ajouter que j'ai trouvé comme SWINKKER que les amidons de fécule et de riz, à formation potassique, donnent des empois beaucoup plus visqueux que les amidons de blé ou d'orge.

Enfin, après l'étude de la liquéfaction chez les amidons lavés avec des solutions d'électrolytes, je peux dire que cette minéralisation a une influence légère sur la liquéfaction des amidons indépendamment du pH. (MALFITANO, SWINKKER.)

INFLUENCE DE LA MINÉRALISATION DANS L'HYDROLYSE DES AMIDONS

L'étude de l'hydrolyse m'a montré que la minéralisation n'a d'action très légère du reste qu'en modifiant l'acidité actuelle. Les hydrolyses faites avec des amidons lavés partiellement déminéralisés, celles faites avec des féculs et féculs solubles

et celles faites avec peu de diastase sont très caractéristiques à ce sujet. Dans un même ordre d'idée, quand on fait des hydrolyses du même amidon à la même température, au même pH obtenu avec des tampons composés d'électrolytes différents, les résultats sont les mêmes en fin d'hydrolyse.

Aussi j'ai été amené à faire l'étude systématique de l'hydrolyse du même amidon (gros et petits) et de diverses espèces d'amidon sous l'influence de la diastase du malt en étudiant l'action de la température et du pH.

a) *Amidons de même espèce différemment minéralisés.* — J'ai trouvé des différences, quand les milieux ne sont pas tamponnés, cette différence est surtout marquée dans l'hydrolyse à 60°. Elle est liée à celle du pH, résultant de la variation des minéralisations. Quand on impose un même pH aux diverses infusions, les différences disparaissent.

b) *Amidons de même espèce séparés en gros et petits granules.* — J'ai trouvé des différences dans l'hydrolyse avec les gros et les petits granules quand on opère dans les milieux non tamponnés. Les gros granules donnent plus de sucre que les petits. Quand on impose le même pH dans ces hydrolyses à 45°, les expériences montrent que les différences sont très minimes.

Dans les hydrolyses à 60° les conclusions sont un peu différentes : les gros granules donnent un peu plus de sucre au pH 6, surtout en fin d'hydrolyse ; les petits granules, donnant moins de sucre que les gros au pH 6, en donnent autant qu'eux au pH 4,7 surtout en fin d'hydrolyse.

Dans les hydrolyses à 70° le pH optimum est très nettement à 6 pour les gros granules.

Quand on opère les saccharifications à 60 et 70° avec peu de diastase, il y a plus de différences dans la quantité de sucre entre les gros et les petits et l'optimum de réaction pour les petits se rapproche du pH 6 optimum constant pour les gros granules.

Ces conclusions sont valables pour l'amidon d'orge comme pour l'amidon de blé ; on trouve les mêmes résultats avec des amidons lavés, donc déminéralisés et séparés également en gros et petits granules.

c) *Amidons de diverses espèces.* — J'ai étudié l'hydrolyse de différentes espèces d'amidons : blé, orge, riz, maïs, fécule à différentes températures et sous différents pH.

Ils se comportent différemment. Dans les saccharifications à 45° il y a très peu de différence avec les amidons d'orge et de blé; la fécule donne l'hydrolyse la plus rapide et le riz la plus lente, les différences diminuent quand on approche de la fin de l'hydrolyse.

Les différences s'accroissent légèrement quand la température d'hydrolyse est plus élevée.

Dans l'hydrolyse à 60 et 70° la fécule donne encore le plus de sucre. Le pH optimum se déplace vers la zone acide pour tous les amidons, sauf pour l'amidon de riz, cela d'autant plus que la température de l'hydrolyse est plus élevée. L'amidon de riz a une hydrolyse plus poussée au pH 4,7 surtout en fin de saccharification, ce fait est le plus marqué dans l'hydrolyse à 70°. Il en est de même pour les amidons de riz lavés. Ces différences entre le riz et les autres amidons sont plus importantes que celles existant entre les gros et les petits granules, mais certes analogues.

On a vu, en effet, que les petits granules avaient un optimum moins marqué au pH 6 que les gros. Cette légère ressemblance des petits granules et des amidons de riz est à rapprocher, car on sait que les petits granules d'amidon de riz sont les plus petits parmi les granules. A ce sujet, j'ajouterai que la fécule contenant les plus gros granules a son optimum déplacé plus nettement vers le pH 6 que tous les autres amidons.

Ici un rapprochement s'impose entre cette importance indiscutable de la grosseur des granules indépendamment de l'espèce de l'amidon et celle que j'ai déjà signalée dans l'étude de la minéralisation des amidons en général.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE D'EMPESAGE. EMPOIS A 140°

J'ai déjà esquissé l'importance de la nature de l'empesage inhérente à chaque espèce d'amidon — les gros granules s'empesant plus facilement que les petits — et cela plus ou moins indépendamment de la nature de l'amidon.

J'ai confirmé l'importance de ce facteur dans les différences

trouvées à l'hydrolyse. En effet, après avoir empesé à 140° pendant une heure d'une part les gros et les petits granules d'amidon de même nature, d'autre part l'amidon de riz qui diffère le plus des autres amidons après empesage à 100°, les différences de toutes natures à l'hydrolyse disparaissent presque complètement. Par ce traitement il ne se forme aucune trace de sucre et la minéralisation se modifiant par ionisation avec départ d'électrolytes est encore différente après dialyse pour les gros et les petits granules en particulier. Ce traitement agit sur les propriétés physiques des gros et des petits granules d'une part et d'autre part sur les propriétés spéciales des autres espèces d'amidons en les égalisant; une fois toutes ces propriétés égalisées, on voit que la minéralisation n'agit plus; donc par elle-même elle n'a pas d'action; c'est une confirmation d'une de mes conclusions principales.

En somme, l'amidon se comporte comme un corps uniquement glucidique; la minéralisation n'a d'action vraiment nette que dans les limites où elle modifie le pH.

Mes résultats sur l'hydrolyse des amidons lavés semblent légèrement en contradiction avec l'hypothèse de MALFITANO sur la liaison entre les électrolytes et la partie glucidique de l'amidon. Pour celui-ci les anions entrent dans la partie inaltérable sans dissocier le complexe de la micelle colloïdale. En effet, d'après lui, on ne peut concevoir l'amidon sans anions : l'amidon qui aurait perdu une partie de ses anions aurait subi un commencement de dissociation. Il semble que le fait que les amidons lavés, partiellement déminéralisés au point de vue anions et cations s'hydrolysent de la même façon que les autres, est légèrement en contradiction avec les idées de cet auteur. Par ailleurs MALFITANO montre, comme je l'ai indiqué moi-même, que l'amidon solubilisé par la méthode de Fernbach contient presque tous les anions de l'amidon initial en quantité.

L'hypothèse d'adsorption de SCHÖEN, expliquant la liaison entre les électrolytes et la partie glucidique de l'amidon, est assez séduisante. Mes travaux montrent que ce phénomène varie suivant l'espèce de l'amidon. Cette hypothèse expliquerait très bien que les gros granules contiennent moins de cendres que

les petits, mais comme le pense CATOIRE, cela pourrait être dû à ce que les petits granules contiennent des micelles plus petites.

Je ne partage pas les vues de SAMEC sur la contexture du granule d'amidon parce que je ne suis pas partisan de la présence de l'amylose et de l'amylopectine dans l'amidon; j'ai dit en effet que tous ses travaux dérivent de cette conception. Sans insister, je dirai simplement que les conclusions de SAMEC sur la nature du granule d'amidon sont de plus en plus discutées par divers auteurs comme MALFITANO, SCHÖEN, etc.

Je considérerais volontiers le granule d'amidon comme un corps chimiquement homogène avec des différences de condensation entre gros et petits granules et condensation diverse suivant l'origine de l'amidon. Pour la répartition des électrolytes à l'intérieur du granule d'amidon, il serait assez séduisant d'admettre que l'amidon commence à se former autour du chondrioconte avec diminution relative dans l'adsorption des électrolytes arrivant toujours en quantité égale au fur et à mesure que les couches concentriques autour du hile augmentent de diamètre. Les couches concentriques seraient ainsi dues à des condensations diverses de la matière amylacée uniforme. Ce sont ces différences de condensation qui, d'après moi, amèneraient des différences dans la résistance à l'attaque par la diastase dans les hydrolyses; différences mises en évidence d'abord dans la manière dont l'amidon s'empèse.

Cette question s'éclaircirait beaucoup si une étude physique de la genèse du granule d'amidon à partir du leucoplaste était possible. J'ai commencé à faire des études dans ce sens.

En somme, dans ce travail, j'ai fait des études détaillées sur la minéralisation de divers amidons commerciaux et de ma fabrication. Je l'ai trouvée être très différente suivant les espèces d'amidon. De plus, j'ai montré que pour tous les amidons étudiés, les petits granules étaient plus minéralisés que les gros. J'ai tiré des conclusions sur la qualité de cette minéralisation variant plutôt suivant la grosseur des granules que suivant l'origine de l'amidon.

Voulant étudier l'influence de cette minéralisation sur les caractères physiques des amidons, il m'a semblé qu'elle avait peu d'importance.

J'ai étudié surtout l'influence possible de cette minéralisation sur l'hydrolyse de l'amidon; j'ai trouvé une influence certaine mais légère sur la liquéfaction de l'amidon; l'influence de cette minéralisation sur l'hydrolyse totale de l'amidon n'existe que dans la limite où elle modifie le pH et cela dans tous les cas d'hydrolyse examinés.

J'ai été amené d'abord à reprendre la question de l'hydrolyse des gros et petits granules d'amidon, ensuite des amidons de diverses natures, en fonction du pH et de la température. J'ai trouvé des différences provenant de la nature de l'amidon et aussi de la grosseur des granules et cela plus ou moins indépendamment de l'origine de l'amidon. Pour moi, ces différences physiques influent sur la qualité de l'empois qui a toujours été fait avant l'hydrolyse. En effet l'empesage à haute température égalise toutes ces différences physiques et, partant, fait disparaître toutes celles trouvées à l'hydrolyse, tant au point de vue de la vitesse de l'hydrolyse que du pH optimum. J'ai trouvé enfin que la minéralisation restant après ce traitement est encore différente; c'est une confirmation de l'action nulle de la minéralisation proprement dite dans l'hydrolyse et une preuve de l'homogénéité chimique de l'amidon sous l'incidence hydrolyse.

Tout au moins je peux dire que l'amidon se comporte à l'hydrolyse comme un composé uniquement glucidique.

Enfin il ressort de ce travail des analogies rationnelles quant à la grosseur des granules dans les résultats de la minéralisation des gros et des petits et dans la manière dont ils se comportent à l'hydrolyse et cela indépendamment de l'origine de l'amidon.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. SCHÖEN (M.). — *Ann. de Brass. et Dist.*, 29^e an., 1930, p. 49, et *Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 12, 1930, p. 1033.
2. CATOIRE (M.). — *Ann. Inst. Past.*, t. 49, 1932, p. 500.
3. SUTRA (R.). — Le problème de la constitution de l'amidon. *Actualités Scientifiques et Industrielles*, Herman et C^{ie} éditeurs, 1934.
4. GUILLIERMOND (A.), MANGENOT (G.) et PLANTEFOL (L.). — *Cytologie végétale*, Librairie Le François, boulevard Saint-Germain, 1933. Paris.
5. BELVAL. — *Th. Sc. nat.* Paris, 1924.
6. FRANQUET. — *Th. Sc. nat.* Paris, 1932.
7. GUILLIERMOND (A.). — Réf. n^o 4, p. 562.
8. GUILLIERMOND (A.). — Réf. n^o 4, p. 553.
9. GILLIS (J.). — *Bull. Soc. Chim. de Belgique*, mai 1921.
10. KATZ (R. J.) et VAN ITALLIE (Th.). — *Zt. Phys. Chem. at.*, 150, 1930, p. 90.
11. FLUCKIGER. — Réf. n^o 12, p. 173, et *Zt. für Anal. Chem.*, 1866, 5, 302.
12. SAMEC (M.). — *Kolloid chemil der Stärke*, p. 97. Th. Steinkopf, Dresden, 1927.
13. DOX et ROARK. — *Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1917, 39, 742.
14. FERNBACH (A.) et SCHÖEN. — *Ann. de Brass. et Dist.*, 15^e an., p. 1.
15. PAYEN et PERSOZ. — Mémoires sur l'amidon. *Ann. Chim. et Phys.*, 1834, 56, 337.
16. JACQUELAIN (V. A.). — Mémoires sur la fécule. *Ann. Chim. et Phys.*, 1840, 73, 167.
17. FERNBACH (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1904, 138, p. 428.
18. ZWINKKER (J. L. L.). — *Rec. Trav. bot. Néerlandais*, 18, 47, 1921.
19. YUKUHIKO NAKAMURA. — *Journ. de la Fac. d'Agriculture de l'Université Imp. de Hokkaido*. Vol. XXXVII, Part. 1, Déc. 1935.
20. LE CORVAISIER (H.). — *Bull. Soc. Scient. de Bretagne*, t. 12, fasc. 1 et 2, 1935.
21. TRYLLER (H.). — *Chem. Zt.*, 1920, 44, p. 833 et 845.
22. ANDRÉ (G.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1911, p. 1497, t. 2.
23. VAN LAER (H.). — La diastase du Malt. Maison d'Éditions et d'Impressions, anc. A. D. Hoste S. A., 21, rue du Calvaire, à Gand (Belgique), 1932.
24. HERVIAUX (V.) et SARRAZIN. — *Ann. Agron. Nouv.*, série 4, 399 et 508, 1934.
25. GAROLA (M^{lle}). — *Ann. Agron.*, p. 184, 1928.
26. ANDRÉ (G.). — *Chim. Agricole* en 2 vol. Libr. Baillière.

27. PROBSTING (W.). — *Angewandte Botanik*, 18, 408, 1936.
- 27 bis. Réf. n° 4, p. 450.
28. FORD (J. S.) et GUTHRIE (J. M.). — *Journ. Soc. Ch. Ind.*, 24, 605, 1905, et *Ann. Brass. et Dist.*, 1906, p. 302.
29. ROUX (E.). — *C. R. Ac. Sc.*, t. 142, p. 95, et *Ann. Brass. et Dist.*, 1906, p. 37.
30. BLOEMENDAL. — *Ann. Brass. et Dist.*, 1907, p. 561.
31. SULLIVAN (J. O.). — *Journ. Of Soc. Chem. Ind.*, 85, 616, 1904.
32. PAULETING (M.). — *Zt. Phys. Chem.*, 100, 74, 1917.
33. SHERMANN (H. C.), WALKER (E.) et CALWELL (M.). — *Ann. Brass. et Dist.*, t. 18, p. 155.
34. KJELDAHL. — *Comptes rendus Trav. Labo. de Carsberg*, 1879.
35. CORNELIUS o SULLIVAN. — *Journ. of Chem. Soc.*, 25, 579, 1872, et 479, 1876.
36. EFFRONT (J.). — *C. R. Ac. Sc.*, 115, 1324, 1892.
37. BROWN (A. T.) et MORRIS. — *Journ. of Chem. Soc.*, 1890 et 1885, p. 527 à 570.
38. SCHULTZE (W.). — *Zt. für ges. Brau*, 1876, 450.
39. BROWN et HÉRON. — *Liebigs Annalen*, 1879.
40. POTTEVIN (H.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1898, p. 17, et *Th. Sc.*, Paris, 1899.
41. FERNBACH (A.) et WOLFF. — *Ann. Brass. et Dist.*, t. 9, p. 245.
42. PRONIN (S.). — *Bioch. Zt.*, 249, 7, 1932.
43. SAMEC (M.). — *Ann. Brass. et Dist.*, t. 17, p. 269.
44. MALFITANO. — *C. R. Ac. Sc.*, 6, 150, 710, 1910, et Réf. citée n° 2.
45. LISBONNE. — *Th. Médecine*, Montpellier, 1911.
46. FORD (J. S.) et GUTHRIE (J. M.). — *Journ. Chem. Soc.*, 1906, p. 76.
47. WO (James) et CATTLE (M.). — *Bioch. Journ.*, 1933, 27, 1805.
48. GRUSS. — *Wochenschrift für Brauerei*, 49^e an., n° 49.
49. WOLFF et FERNBACH (A.) — *Ann. Brass. et Dist.*, 9^e an., p. 361 et 386, et 10^e an., p. 317.
50. KITA (G.). — *Chem. Abstract*, 13, 2885, 1919, et *Ann. Brass. et Dist.*, 18^e an., p. 199.
51. KJELDHAL. — *Comptes rendus Trav. Labo. de Carsberg*, 1881, 1, 186.
52. FERNBACH (A.). — *Ann. Brass. et Dist.*, 5 sept., 10 et 25 oct. 1899.
53. FERNBACH (A.) et HUBERT (C.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1900, 131, 293.
54. SÖRENSEN (S. P. L.). — *Comptes rendus Trav. Labo. Carsberg*, 1909, 8 (1-393).
55. EFFRONT (J.). — *Moniteur Scient.*, 1890.
56. FERNBACH (A.) et WOLFF. — *C. R. Ac. Sc.*, 142, p. 285 et 1216, 1906, et 143, p. 380, 1906.
57. MAQUENNE et ROUX (E.). — *C. R. Ac. Sc.*, 142, 124, 1059 et 1387.
58. VAN LAER (H.). — *Ann. Brass. et Dist.*, t. 15, p. 486, et t. 16, p. 348.
59. HENRI (V.). — *Lois générales d'action des diastases*. Th., Paris, 1903.
60. CHRZASZCZ. (T.). — *Bioch. Zt.*, 80, 211, 1917, et 142, 417, 1923.

61. LUERS et NISHIMURA. — *Wochenschrift für Brauerei*, 1926, p. 415.
62. FERNBACH (A.) et SCHOEN. — *C. R. Ac. Sc.*, 14, 11, 1910.
63. SCHERMANN, CALDWELL et ADAMS. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 49, 2000, 1927.
64. HESSE (A.). — *Die Fermente und ihrer Wirkungen*. Carl Oppenheimer, G. Thieme, Verlag, Leipzig, 1929.
65. CHRZASZCZ (T.). — *Bioch. Zt.*, 142, 417, et *Ann. Brass. et Dist.*, t. 22, p. 282.
66. VAN LAER (M.). — *La chimie des fermentations*, p. 195 à 205. Masson et C^{ie}, 1935.
67. WINDISCH, KOLBACH (P.) et SCHILD (F.). — *Wochenschrift für Brauerei*, 49^e an., p. 289.
68. LUERS (A.) et WASMUND. — *Ferment-Forschung*, 5, 169, 1922, et *Ann. Brass. et Dist.*, t. 20, p. 295.
69. MAQUENNE et ROUX. — *Ann. Chim. et Phys.*, t. 2, 1904, p. 109.
70. NÄGELI (C. W. v.). — *Die Stärkekörner*. Zurich, 1858.
71. TANRET. — *C. R. Ac. Sc.* (11-5-1914), 158, 1353.
72. LING et NANJI (D. R.). — *Journ. of Chem. Soc.*, t. 123, 1923, p. 2666, et t. 127, 1925, p. 629.
73. GATIN-GRUZEWSHA (M^{me}). — *C. R. Ac. Sc.*, t. 146, 1908, p. 540.
74. SAMEC (M.) et KLEMEN. — *Kolloid Chem. Beihefte*, 33, 54, 1931, et *Ann. Brass. et Dist.*, n^o 30, p. 188.
75. SAMEC (M.). — *Kolloid Chem. Beihefte*, 1931, 33, 95.
76. SAMEC (M.). — *Réf.* 12, p. 289, fig. 39.
77. TAYLOR (T. C.) et WALTON (P.). — *Wochenschrift für Brauerei*, 46^e an., p. 533.
78. POSTERNAK. — *C. R. Ac. Sc.*, 197, 11-7-1933, et *Ann. Brass. et Dist.*, 32^e an., p. 43 et *Ann. Ferment.*, t. 2, p. 50.
79. MEYER et MARK. — *Naturstoffen*, Leipzig, 1930, p. 213.
80. PRINGSHEIM (H.) et LOEW (F.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1935, p. 1607.
81. PRINGSHEIM (H.), BOCHARDT (H.) et LEWY (R.). — *Die Naturwissenschaft*, 21, 299, 1933.
82. PICTET (A.) et PICTET (J.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1921, 173, 158. Rapports sur les hydrates de carbone. X^e Conf. de l'Union Internat. de Chim., Paris, 1930.
83. KUHN (R.). — *Liebigs Annalen*, t. 443, 1925, p. 1.
84. FOUARD. — *Th. Sc. Paris*, 1911.
85. EFFRONT (J.). — *Ann. de zymologie pure et appliq.*, I, II, 1930.
86. *Réf.* 1, p. 1082.
87. REICH (W. S.) et DAMANSKY (A. F.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, p. 158, 1937.
88. SAMEC (M.). — *Bioch. Zt.*, 218, 249, et *Réf.* n^o 12.
89. MALFITANO et CATOIRE. — *C. R. Ac. Sc.*, 1906, 143, 400, et *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1925, 37, 1014.

- 89 bis. Réf. 1, p. 1096.
90. PEISER (E.). — *Zt. für Physiol. Chem.*, 1926, 161, 210.
91. JACQUELAIN. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1840, 73, p. 167 et suiv.
92. BEIJERINK. — *Proc. Kon. Akad. Wetensch.*, Amsterdam, 1912, 14, p. 1107.
93. Réf. n° 4, p. 545.
94. SAMEC (M.). — Réf. n° 12, p. 89.
- 94 bis. MEYER (A.). — *Bot. Ztg.*, 39, 841 (1881) et « Untersuchungen über die Stärkekörner ».
95. DUCLAUX (E.). — *Ann. Inst. Past.*, 1894, 8, 863.
96. LE CORVAISIER (H.). — *Bull. Ecole Sup. de Brass. Louvain*, janv. 1934.
97. EFFRONT (J.). — « Les enzymes et leur application ». Gauthier-Villars, 1898, p. 235.
98. CHRZASZCZ (T.) et JANICKI (J.). — *Wochenschrift für Brauerei.* (4-3-1933).
99. LEWIS, BRIGHTON et SÉBASTIAN. — *Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, 1917, 39, 2249.
100. DECLERK (J.). — *Bull. Ecole Sup. de Brass. Louvain*, mars 1931.
101. PHILIA. — *Bull. Soc. Bot. de Genève*, III^e série vol. XVI, p. 519-553, Genève, 1924, et *Brass. et Malt.*, t. 16, p. 382.
102. PETIT. — *Brass. et Malt.*, t. 17, p. 290.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

De la détermination du PH par la méthode électrique.

Vu et approuvé :

Paris, le 17 Février 1939

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY

IMP. OBERTHUR, RENNES—PARIS
(1631-38.)
